

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 31 JUILLET 1922.

PRÉSIDENT DE M. GUIGNARD.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

Après le dépouillement de la Correspondance, M. le **PRÉSIDENT** s'exprime en ces termes :

J'ai la douleur de vous annoncer la mort de notre confrère **M. LOUIS FAVÉ**, enlevé cette nuit après une maladie de quelques semaines. M. Favé a consacré une grande partie des quarante années de sa carrière administrative à des études sur la mer et ses mouvements, sur le relevé des côtes et le relief du fond des Océans.

C'est surtout dans la construction d'instruments scientifiques nouveaux et dans le perfectionnement des méthodes d'observation que M. Favé a fait preuve d'une véritable maîtrise. On lui doit en particulier un très efficace amortisseur des petits mouvements périodiques, qui a été appliqué à des boussoles topographiques et à des compas de marine, ainsi qu'à divers instruments qu'il a imaginés pour faire le point en ballon.

L'appareil de beaucoup le plus ingénieux et le plus utile qu'ait imaginé M. Favé, est son marégraphe plongeur, qui est pratiquement le seul instrument permettant d'enregistrer les mouvements de la marée loin des côtes. Déposé sur le fond, cet appareil enregistre des variations de pression, d'où l'on déduit les changements de niveau de la mer. On a fait diverses applications du marégraphe plongeur de M. Favé; il a été ainsi reconnu, comme il résultait de la construction de certaines courbes des marées, qu'il y a dans la mer du Nord, à distances à peu près égales des côtes d'Angleterre et de Hollande, un point où le mouvement vertical de l'eau est nul.

Ce remarquable ensemble de travaux avait placé très haut M. Favé dans l'estime des savants qui s'intéressent aux études hydrographiques. Tous

ceux qui ont approché notre confrère se rappellent sa rare modestie, et il fallut presque lui faire violence pour l'amener à poser ici sa candidature.

L'Académie conservera pieusement son souvenir.

Je lève la séance en signe de deuil.

HISTOIRE DES SCIENCES. — *Sur la session du Conseil international de Recherches tenue à Bruxelles en juillet 1922*, par M. ÉMILE PICARD.

Le Conseil international de Recherches vient de se réunir à Bruxelles du 25 au 29 juillet, dans le beau Palais des Académies où l'Académie royale de Belgique lui a offert une gracieuse hospitalité. Je me permets de reproduire ici l'allocution que j'ai prononcée en ouvrant la session; elle rappellera sommairement l'histoire de l'institution, autour de laquelle sont groupées diverses Unions internationales.

« L'Assemblée du Conseil international de Recherches se réunit pour la seconde fois. Beaucoup d'entre vous se rappellent sans doute dans quelles conditions fut fondé l'ensemble des organisations scientifiques rassemblées autour de ce Conseil. Dans des conférences tenues à Londres et à Paris, en 1918, des représentants des pays alliés et associés dans la lutte mondiale qui allait prendre fin, avaient proposé la création d'un organisme central, autour duquel se grouperaient des Unions internationales correspondant aux divers ordres de sciences. Les Unions conserveraient une grande liberté d'action, obéissant seulement à certaines directions générales données par le Conseil international, et lui soumettraient leurs statuts. Il avait paru que ces Unions devaient être assez peu nombreuses, contrairement à des tendances qui avaient régné antérieurement et qui avaient conduit à trop multiplier les groupements internationaux; cela est bien en accord avec la dépendance chaque jour accrue entre les diverses disciplines scientifiques et avec l'unité que la science se propose comme un but idéal. Aux heures graves où ces idées étaient émises, on se rappelait d'ailleurs que, suivant un mot classique, science sans conscience est erreur de l'âme, et nous ne pouvons pas relire sans émotion la déclaration votée unanimement par la conférence de Londres en 1918 pour servir de préface à ses résolutions, déclaration, semble-t-il, que le moment n'est pas encore venu d'oublier.

» Les projets formés l'année précédente ont pris définitivement corps en 1919, et la première session du Conseil international de Recherches eut

lieu, ici même, il y a trois ans. Les statuts furent définitivement établis, et il a été décidé que le siège légal du Conseil serait fixé à Bruxelles, où se tiendraient, tous les trois ans, les Assemblées générales (1). Les nations représentées rendaient ainsi hommage à l'héroïque pays, dont le nom est synonyme d'honneur et de devoir, qui nous donne en ce moment l'hospitalité. Quant aux diverses Unions, il leur appartient de fixer elles-mêmes les lieux et les dates de leurs réunions. On peut regarder que cinq Unions internationales sont actuellement créées; ce sont : celles d'astronomie, de géodésie et géophysique, de chimie pure et appliquée, de mathématiques, de radiotélégraphie scientifique. Les plans généraux d'autres Unions furent tracés dans leur grande ligne en 1919, et ce sera un des objets de vos travaux de les constituer définitivement.

» Une des préoccupations du Conseil dans sa session de 1919 avait été de chercher à élargir les relations intellectuelles établies l'année précédente, en invitant les nations qui n'avaient pas pris part à la guerre à participer aux travaux des nouvelles organisations. Les espérances, alors conçues, n'ont pas été vaines, et nous avons eu la joie de recueillir de nombreuses et précieuses adhésions.

» Telle est, dans ses grandes lignes, l'histoire de l'œuvre définitivement fondée, il y a trois ans. Comme toute entreprise d'un type nouveau, elle a rencontré çà et là quelque scepticisme. Réunir, fût-ce par un lien assez mince, autour d'un Conseil central, tant d'associations, a paru chimérique à certains, qui préférèrent une indépendance absolue des divers organismes scientifiques internationaux. Si courte que soit notre histoire, elle paraît montrer que ces craintes ne sont pas fondées. La tutelle du Conseil international de Recherches sur les diverses Unions est bien légère, et les modifications que le Conseil a apportées à quelques points de détails dans leurs statuts ont été acceptées très facilement. Il y a plus : on peut penser que certaines Unions ont été heureuses de laisser au Conseil international le soin de prendre des décisions qu'elles ne se souciaient pas de prendre elles-mêmes. Il semble donc que nous avons fait œuvre viable, et nous sommes heureux de constater que l'activité scientifique des Unions définitivement constituées, qui se sont réunies au moins une fois depuis leur fondation, a été fécond. L'Union internationale de chimie, il faut le reconnaître, a témoigné d'une

(1) On trouve les résolutions les plus importantes prises à Londres, Paris et Bruxelles en 1918 et 1919 dans les *Comptes rendus* (t. 167, 1918, p. 566 et 933; t. 169, 1919, p. 345).

activité particulière. Elle a eu, chaque année, une réunion, où sont soulevées de nombreuses questions, comme le montrent ses très importants comptes rendus de 1920 et 1921. Il faut aussi rendre justice au labeur de l'Union astronomique et de l'Union géodésique et géophysique qui ont tenu à Rome une session très chargée il y a trois mois.

» Il est évident que tous les ordres de sciences ne se prêtent pas également à des travaux collectifs, et par exemple les mathématiques pures sont, à cet égard, très différentes de l'astronomie ou de la géophysique. Mais l'association dans la recherche est susceptible de bien des formes et il importe de créer des cadres, ne devraient-ils être pour le moment qu'incomplètement remplis. D'ailleurs les questions relatives aux Congrès internationaux rentrent dans les attributions des Unions, et c'est ainsi qu'un Congrès international des mathématiciens eut lieu à Strasbourg au mois de septembre 1920.

» Nous sommes assurés que la sympathie et la confiance régnant entre les adhérents, sans lesquelles toute collaboration fructueuse est impossible, permettront le développement de l'œuvre entreprise. Elles sont d'autant plus nécessaires que beaucoup, osons l'avouer, n'ont plus aujourd'hui les généreuses illusions d'autrefois et ne croient plus que la science, à elle seule, rapproche les nations. Entendue au sens étroit, c'est-à-dire de connaissance en vue de fins pratiques, la science ne rapproche ni n'éloigne; elle est indifférente. Quand elle est un lien, c'est qu'il s'y trouve surajouté un élément qu'on pourrait dire moral, sans lequel des contacts plus fréquents risquent au contraire d'engendrer des dissensions plus âpres. Aussi, quelles que puissent être les espérances que nous pouvons concevoir, nous ne devons pas oublier que nos entreprises ont encore la fragilité du jeune âge, et que des transformations trop brusques pourraient leur être dangereuses. Vous apporterez dans vos résolutions la prudence habituelle aux hommes de science, et, dans sa deuxième assemblée générale, le Conseil international de Recherches travaillera dignement au développement de l'œuvre si bien commencée il y a trois ans. »

Presque tous les pays adhérents au Conseil international de Recherches étaient représentés à l'Assemblée générale de la semaine dernière, et avaient envoyé de nombreux délégués. Un des objets de la réunion était la formation de nouvelles Unions internationales. Les Unions suivantes ont été créées définitivement : Union de Physique pure et appliquée, des Sciences biologiques, des Sciences médicales, de Géographie. Des statuts provisoires d'une Union géologique ont été posés; ils seront discutés dans un Congrès géologique qui va se tenir à Bruxelles.

Quelques parties des statuts du Conseil international, ne touchant aucun point essentiel, ont été remaniées. En particulier, le Comité exécutif, qui se composait seulement jusqu'ici de cinq membres, a été notablement augmenté. En dehors des cinq membres choisis par l'Assemblée générale, il contiendra, dorénavant, un délégué de chaque Union. L'Assemblée a été d'avis, sur la suggestion de nos collègues des États-Unis d'Amérique, que le Conseil international pourrait jouer le rôle de conseiller scientifique, en entreprenant l'organisation de recherches demandant la collaboration de diverses Unions ou de savants représentant plusieurs branches des sciences. Cette tâche, à laquelle présiderait le Comité exécutif, serait de grande importance, et son exécution mérite d'être tentée.

Les pays adhérents au Conseil international de Recherches sont actuellement : Angleterre, Australie, Belgique, Canada, Danemark, Égypte, Espagne, États-Unis d'Amérique, France, Grèce, Hollande, Italie, Japon, Maroc, Mexique, Monaco, Norvège, Pologne, Portugal, Suède, Suisse, Tchéco-Slovaquie, Yougo-Slavie.

Le bureau du Comité exécutif pour la période 1922-1925 est ainsi formé : M. Émile Picard, président; MM. Georges Lecointe et Vito Volterra, vice-présidents; Sir Arthur Schuster, secrétaire général.

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Influence du calcium sur l'utilisation des réserves pendant la germination des grains.* Note de MM. L. MAQUENNE et E. DEMOUSSY.

Nous avons montré à différentes reprises que l'influence du calcium sur les graines en germination se fait sentir à dose infiniment petite, tellement qu'une solution de carbonate et même d'oxalate de chaux se montre déjà, par rapport à l'eau pure, nettement favorable; elle est donc, à cette phase de la végétation, d'ordre catalytique. Peut-être agit-elle en provoquant la floculation des principes colloïdaux contenus dans la graine, ce qui modifierait sa perméabilité; mais dans ce cas d'autres électrolytes devraient produire le même effet, ce qui n'a pas lieu puisque l'action du calcium est absolument spécifique. Il nous semble plus naturel d'admettre qu'elle est due surtout à une excitation des diastases qui sont alors en jeu; mais l'action de ces diastases est toute différente, suivant qu'elle s'exerce dans la graine elle-même ou dans ses pousses; dans le premier cas elle a pour effet de dissoudre et par conséquent de mobiliser les réserves, c'est ce que l'on pourrait appeler la « phase analytique de la germination »; dans le second,

qui en serait la « phase synthétique », elle ramène ces principes solubilisés à l'état insoluble (cellulose ou autres), forme sous laquelle ils servent à la confection des nouveaux tissus. Sur lequel de ces deux processus inverses la chaux agit-elle de préférence ? c'est la question que nous avons essayé de résoudre dans le présent travail.

On sait que certaines diastases végétales sont sensibles aux sels de calcium : c'est le cas de la pectase de MM. Bertrand et Mallèvre, et aussi, suivant certains auteurs, de l'amylase. Nous n'avons en vérité trouvé aucune différence entre l'activité des jus de pois germés en présence ou en l'absence de chaux sur l'empois d'amidon ordinaire ou d'amidon de riz décalcifié par l'acide chlorhydrique et gélifié dans des vases de quartz avec de l'eau distillée au réfrigérant de quartz; ce résultat négatif n'impliquant pas nécessairement que les choses doivent se passer de même dans les graines en germination, nous avons alors comparé la composition des liquides contenus dans les plantules de graines germées avec ou sans calcium, de façon à savoir si les réserves s'y trouvent dissoutes dans le même rapport ou dans des rapports différents.

Les graines étaient mises à germer, comme d'habitude, sur du sable humecté d'eau pure ou d'une solution de sulfate de chaux contenant $0^{\text{mg}}, 1$ de SO^4Ca par centimètre cube et par graine. Après une douzaine de jours, lorsque les deux cultures avaient pris des aspects bien différents, les tiges et les racines étaient séparées du reste de la graine, puis broyées et soumises à la centrifugation pour en extraire le jus; la dessiccation des liquides ainsi obtenus, dans l'étuve à 110° , faisait connaître leur concentration, quand toutefois on en pouvait recueillir une quantité suffisante. Au cas contraire on a eu recours au réfractomètre d'Abbe, qui n'exige qu'une à deux gouttes de liquide par détermination; on sait que, pour des liqueurs de composition analogue, l'excès des indices de réfraction observés sur celui de l'eau, à la même température, est sensiblement proportionnel aux concentrations; nous avons donc là un moyen de comparer celles-ci avec une approximation très suffisante. Dans le Tableau suivant les indices sont représentés par la lettre n et leurs excès sur l'indice de l'eau par la lettre d .

	Pois.			Capucine.			Radis.			Blé.		
	Sans Ca O.	Avec Ca O.	Rapport.	Sans Ca O.	Avec Ca O.	Rapport.	Sans Ca O.	Avec Ca O.	Rapport.	Sans Ca O.	Avec Ca O.	Rapport.
1.	1,3469	1,3452	»	1,3427	1,3405	»	1,3506	1,3439	»	1,3457	1,3435	»
2.	0,0137	0,0120	1,14	0,0095	0,0073	1,30	0,0174	0,0107	1,62	0,0125	0,0103	1,21
3.	6,78	6,15	1,10	4,7	3,7	1,27	»	»	»	»	»	»

1. n à $17^{\circ}, 5$. — 2. d à $17^{\circ}, 5$. — 3. Matière sèche pour 100.

La grandeur exceptionnelle du rapport 1,62 trouvé pour le radis tient vraisemblablement à ce que, dans ce cas, à cause de la petitesse des organes élaborés qui n'auraient pas donné assez de jus, on a broyé et centrifugé les feuilles cotylédonaire en même temps que l'axe et les racines. S'il en est bien ainsi, ce serait la preuve que les principes solubles de la graine ont, en l'absence de chaux, peine à passer dans les pousses.

Dans tous les cas on voit que, lorsque les graines ont évolué en présence de sulfate de chaux, le suc cellulaire des nouveaux organes est plus pauvre en matières dissoutes que lorsque la germination a eu lieu dans l'eau pure; la solubilisation des réserves n'est donc nullement empêchée par l'absence de chaux. A l'examen des chiffres qui précèdent on pourrait même croire le contraire, mais il faut remarquer qu'une différence analogue s'observerait encore si le poids absolu des principes solubilisés était le même avec et sans chaux, puisque les organes issus de la graine sont plus développés dans le premier cas que dans le second.

Il est donc certain que la chaux ne modifie pas profondément l'ensemble des réactions qui se produisent à l'intérieur de la graine dans ce que nous avons appelé la « phase analytique de la germination »; on peut néanmoins se demander si, parmi les diastases hydrolysantes qui sont alors en jeu, il n'en est pas certaines qui soient affectées plus que les autres. Pour le savoir il fallait déterminer la composition des deux espèces de jus, au moins dans ses parties les plus essentielles: nous nous sommes alors adressés au maïs, qui donne facilement de grandes pousses. Avec le même nombre de graines, germées dans l'eau pure ou additionnée de sulfate de chaux, on a obtenu respectivement 49^g et 94^g de matière fraîche, d'où l'on a retiré 10^{cm³} et 15^{cm³} de jus, quantités suffisantes pour y doser l'azote et les sucres (évalués en glucose après hydrolyse acide).

On est ainsi arrivé aux résultats suivants:

	Sans Ca.	Avec Ca.	Rapports.
n à 17°,5	1,3465	1,3435	»
d à 17°,5.....	0,0133	0,0103	1,29
Mat. sèche pour 100 de jus.	6,92	5,13	1,35
Azote pour 100.....	0,38	0,29	1,31
Sucres pour 100.....	4,6	3,9	1,18
Point de congélation.....	—1°,02	—0°,80	1,27
Poids moléculaire moyen..	125	118	1,06

Tous les rapports sont sensiblement égaux, sauf dans le cas des sucres, qui sont, relativement aux autres principes solubles, plus abondants dans

les jus de graines ayant germé en présence de chaux, bien qu'alors la formation des nouveaux tissus en ait consommé davantage. Peut-être la chaux a-t-elle favorisé l'action de la maltase; en tout cas il n'y a guère de différence dans la composition des deux sucres, puisque le poids moléculaire moyen de la matière dissoute est sensiblement le même, que les graines aient évolué avec ou sans chaux; ce poids moléculaire est d'ailleurs considérablement plus faible que celui des sucres les plus simples.

Il semble donc, conformément aux indications que nous avait fournies l'examen des graines de pois, de capucine, de blé et de radis, que la chaux est à peu près sans influence sur la solubilisation des réserves contenues dans la semence; d'où cette conclusion qu'elle doit agir surtout sur la phase synthétique de la germination, comme adjuvant des diastases de condensation encore inconnues, sans préjudice, bien entendu, des changements de perméabilité, par conséquent de vitesse de transport des matières solubles, qui peuvent en être la conséquence.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Sur la localisation intracellulaire d'une oxydase et la localisation en général.* Note (1) de MM. R. CHODAT et E. ROUGE.

Par localisation, on entend généralement la présence observée d'un ferment dans des cellules particulières. Ainsi, par les travaux de Guignard, on sait que la myrosine, le ferment qui dédouble les glucosides des Crucifères, s'accumule dans des éléments cellulaires, distincts de ceux qui produisent le myronate de potassium et les corps analogues. Mais la localisation des ferments, dans des territoires particuliers de la cellule vivante, est chose plus malaisée. En effet, l'action des ferments ne se laisse évaluer que d'une manière indirecte. On n'est, dès lors, pas en état de saisir sur place, dans le noyau, dans les plastides ou dans les autres organes du plasma, ni le début de leur action, ni la vitesse de leur diffusion intracellulaire. Il paraît cependant probable que ces ferments, qui résultent de l'activité de la cellule vivante, sont formés en des points déterminés de cette cellule et par des éléments particuliers. On a, il est vrai, décrit des modifications intracellulaires protoplasmiques ou nucléaires qui se produisent au cours des phénomènes de la sécrétion de certains ferments.

(1) Séance du 24 juillet 1922.

Il paraît tout aussi évident que les ferments sont sécrétés par des organes particuliers du plasma ou du noyau, etc.; ils doivent, pour exercer leur action, diffuser du lieu où ils se trouvent à l'état de proferments, vers les régions du plasma où sont déposées les substances fermentescibles. Mais on pourrait aussi supposer que les enzymes ne se forment que là où ces dernières sont susceptibles de se fixer et que les ferments ne seraient en quelque sorte que des espèces d'anticorps adaptés aux antigènes, ici de nature chimique, et qui par leur configuration moléculaire particulière feraient apparaître, en certains points du milieu intracellulaire, une réaction adéquate. Il n'y a pas de doute, en effet, que les ferments sont remarquablement adaptés; on les dit, pour cette cause, spécifiques. A notre avis on a trop négligé le côté biologique de cette question.

Cependant la constatation, probablement exacte, que parfois ferment et substance fermentescible sont logés dans des cellules spéciales ou dans des compartiments distincts de la cellule pourrait être invoquée comme une preuve de l'indépendance du ferment, pour ce qui est de sa formation, laquelle ne serait pas nécessairement provoquée par la présence de la substance fermentescible. On sait aussi que plusieurs actions enzymatiques n'apparaissent de manière à pouvoir être décelées que si l'on a, par un anesthésique, diminué la semi-perméabilité cellulaire, changé en un mot l'état des films colloïdaux, par lesquels sont séparés, les uns des autres, non seulement ferments et substances fermentescibles, mais tout autant les ferments de diverses catégories. Mais les réactions par lesquelles nous prenons connaissance de la localisation momentanée, en territoires distincts, du ferment et de la substance fermentescible, ne suffisent pas pour affirmer que cette séparation, par des films semi-perméables, soit absolue. On peut sans absurdité supposer que l'absence de réaction grossière peut être due non pas au fait que les deux composantes sont logées en des compartiments distincts, mais à une inhibition due à l'autorégulation. En effet la concentration p^H ou celle de toute autre substance, jouant le rôle de coferment, varient d'un moment à l'autre.

Au surplus la spécificité des ferments est telle que leurs actions n'interfèrent en aucune manière. S'il y a simultanéité possible, ce qui est rare, comme dans le cas de la catalase et de la peroxydase qui agissent sur les mêmes peroxydes du type hydroperoxyde, la régulation est donnée par les vitesses d'action de chaque ferment, variables selon la réaction du milieu.

Les expériences que nous voulons exposer ici sont de nature à préciser certains points de ce problème compliqué.

En 1903 Chodat et Bach ⁽¹⁾ ont décrit une méthode par laquelle on met en évidence la présence de peroxydes dans la cellule vivante. En même temps ils montraient la localisation du ferment oxydant (Laccase de Bertrand) dans les plastides amylogènes du périderme de la pomme de terre. Malheureusement cette belle réaction ne réussit que difficilement à cause de la difficulté de choisir, dans ce périderme, les cellules jeunes à l'état voulu et aussi à cause du danger qu'il y a d'altérer, par traumatisme, les cellules très délicates sur lesquelles il s'agit d'expérimenter. Nous avons cherché à améliorer cette méthode, soit en choisissant d'autres objets, soit en modifiant les proportions des substances qui entrent dans la composition du réactif.

Nous utilisons à cet effet les pousses étiolées de pomme de terre. Les plastides y sont incolores; les tissus fermes se laissent facilement sectionner au rasoir. On a soin de ne pas faire des coupes trop minces. Celles-ci sont mises dans une solution de glucose à 8 pour 100 puis après 5 minutes elles sont transportées dans une solution neutre de pyrogallol, fraîchement préparée, à 0,8-1 pour 100.

(On sait avec quelle rapidité ce phénol est altéré à l'air, même en solution très faiblement alcaline. Cette dernière est toxique dans les conditions indiquées, le plasma est dénaturé, le noyau coloré en violet bistre, etc.)

Les coupes sont laissées pendant un temps qui varie de 4'-10', dans le réactif, en couche mince, ce qui facilite l'accès de l'air, nécessaire pour l'oxydation.

Dans ces conditions, les cellules épidermiques et hypodermiques s'altèrent rapidement, tandis que celles de l'écorce interne et surtout celles de la moelle gardent longtemps leur intégrité. On observera donc de préférence ces dernières. On y verra au bout d'un temps variable (10'-15'), dans la cellule légèrement plasmolysée, se faire la réaction cherchée. La plasmolyse doit être typique, c'est-à-dire que le sac ectoplasmique doit présenter un contour défini; il est alors lié à la membrane par quelques filets hyalins; le noyau, resté incolore, est entouré par une enveloppe protoplasmique normalement granuleuse (et non floclée), qui contient les plastides, les uns sans amidon, les autres déjà amylogènes, les troisièmes représentant, sur le dos des grains d'amidon, la calotte caractéristique bien connue. Par la formation de purpurogalline, ces plastides sont devenus

⁽¹⁾ CHODAT et BACH, *Compte rendu des séances de la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève*, 1903 (Archives).

jaune d'or; on voit même parfois se faire un dépôt de purpurogalline. On reconnaît, quoique avec moins de netteté, les plastides, maintenant jaunis, sur les grains d'amidon mobiles de l'endoderme. Le jaunissement et finalement le dépôt de purpurogalline, dans les plastides, est si vif que cette méthode peut non seulement servir à montrer la localisation du ferment oxydant mais l'existence d'un plastide sur chaque jeune grain d'amidon. Nous avons obtenu des résultats semblables avec plusieurs plantes, en particulier avec *Leucanthemum vulgare*, *Helianthus tuberosus* et *Stachys tubrifera*. Dans ces derniers exemples, il s'agit de plastides qui ne produisent pas d'amidon, l'inuline étant ici le produit de condensation. Il n'y a donc pas, ce qu'on pouvait supposer, de corrélation nécessaire entre la présence du ferment oxydant et la capacité de former de l'amidon.

Mais, en admettant, par raison d'analogie, que le pouvoir de condensation du fructose en inuline appartient aussi aux plastides, on se trouve entraîné à attribuer à ces plastides des propriétés ferment variées. Selon les idées actuelles, la photosynthèse, mise en train par les plastides verts, est accompagnée de production de peroxydes qui, en présence de l'eau, fournissent de l'hydroperoxyde que la catalase décompose; on est donc logiquement amené à localiser dans les mêmes plastides (qui verdissent plus tard) plus d'une action enzymatique : ferments de condensation, amylase, catalase, laccase, etc. Ces ferments s'associent aux diverses phases de l'assimilation et de la désassimilation des substances hydrocarbonées et leur intervention doit être automatiquement réglée par la variation des équilibres chimiques.

NOMINATIONS.

M. L. JOUBIN est désigné pour représenter l'Académie aux fêtes du *Quatrième centenaire du tour du monde*, les 5, 6, 7 septembre, à Saint-Sébastien.

M. W. RILIAN est désigné pour représenter l'Académie aux fêtes qui seront données à Grenoble, les 7 et 8 octobre, pour célébrer le centenaire de la *Découverte des hiéroglyphes par Champollion*.

CORRESPONDANCE.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Géométrie et Cristallographie. Tous les polyèdres symétriques, non superposables ou superposables à leur image, centrés ou non centrés, peuvent être déduits d'un petit nombre de formes embryonnaires très simples, en n'employant que la droite comme élément de symétrie*, par G. CESÀRO.

2° *De Zeeën van Nederlandsch Oost-Indië*, uitgegeven door het KONINKLIJK NEDERLANDSCH AARDRIJKSKUNDIG GENOOTSCHAP.

3° *Étude dynamique des voitures automobiles*, par ALBERT PETOT. Tome III: *Embrayages, Changements de vitesse, Freins*. (Présenté par M. P. Appell.)

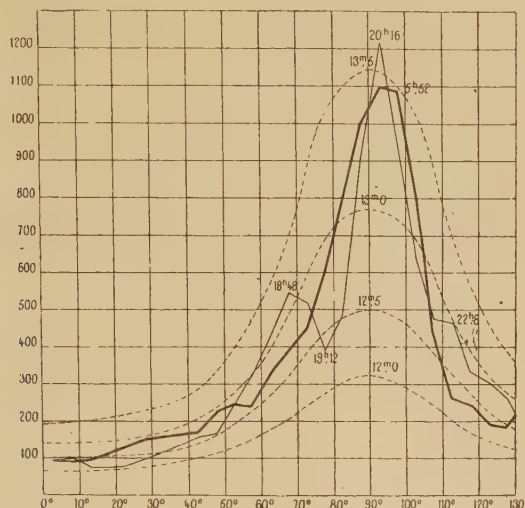
4° *Reflexões sôbre a teoria dos conjuntos*, por PEDRO JOSÉ DA CUNHA.

ASTRONOMIE. — *Quelques données sur la constitution de l'amas galactique déduites de l'étude de la Zone de Paris du Catalogue photographique*. Note de M. **JULES BAILLAUD**, présentée par M. B. Baillaud.

Condensation galactique. — Une discussion générale de données d'origines diverses, mais s'appliquant à tout le ciel, a conduit plusieurs astronomes, en particulier M. Van Rijn, à dresser des tables donnant, pour chaque latitude galactique, le nombre d'étoiles visibles jusqu'aux magnitudes successives, sur une surface d'un degré carré de la voûte céleste.

Sur la figure nous avons reproduit la distribution galactique à laquelle nous sommes arrivé pour les étoiles limites de notre zone du Catalogue, et, dans le même système de représentation, les courbes tirées de la table de Van Rijn donnant la distribution galactique des étoiles de magnitudes 12,0 ; 12,5 ; 13,0 ; 13,5. On voit que la condensation galactique dans notre zone est beaucoup plus grande que celle admise par Van Rijn. Ce résultat montre combien il serait dangereux en astronomie sidérale de chercher à

appliquer à des cas particuliers, même étendus, des conclusions tirées d'une discussion d'ensemble.



Singularités dans la distribution des étoiles. — Les singularités que présente notre courbe de distribution galactique, tracée par voie de moyennes, sont attribuables à des causes dont l'influence se fait sentir sur des surfaces supérieures à une dizaine de nos clichés. Tandis que la branche dont le maximum est à 6^h est très régulière, l'autre présente des singularités importantes, la plus notable étant le maximum secondaire de $18^h 48^m$. Cette singularité est-elle produite par une condensation stellaire locale produisant le maximum de $18^h 48^m$ ou au contraire par la présence d'une nébulosité obscure produisant le minimum de $19^h 12^m$? L'examen de la Voie lactée montre que cette dernière hypothèse est à rejeter. La branche secondaire de la Voie lactée présente en effet un maximum d'éclat dans la région $19^h 12^m$, $+ 22^\circ$ où les étoiles de la zone présentent leur minimum. Une nébulosité absorbante qui affaiblirait les étoiles de magnitude 13 affaiblirait aussi manifestement les astres situés au delà d'elles. Il doit donc exister une condensation stellaire dont le maximum est à $18^h 48^m$ d'R. Si elle se prolonge par les condensations de la Voie lactée, elle ne suit pas une direction radiale par rapport au Soleil, la condensation galactique la plus voisine étant celle de $19^h 12^m$, $+ 22^\circ$.

En dehors des singularités de grande étendue, il y a lieu de rechercher s'il n'en existe pas de locales, singularités que notre procédé de dénombrement est particulièrement apte à mettre en évidence. Si, pour un cliché

ayant une R et une latitude galactique donnée, on considère comme normal le nombre d'étoiles tiré de notre courbe, le rapport de ce nombre à celui que lui attribue la discussion des dénombrements mesure la singularité propre à ce cliché. En un seul cas le rapport de l'un de ces nombres à l'autre atteint $2 (5^h 36^m + 20^0)$, dans tous les autres il est inférieur à 1,5.

Position du Soleil dans l'amas galactique. — La courbe de distribution galactique donne une indication très nette sur la position du Soleil dans l'amas. Les maxima des deux branches de la courbe ne correspondent pas en effet à l'équateur galactique, mais à une zone de colatitude 93^0 . Le Soleil vu du centre de l'amas est donc 3^0 au nord du plan central de la condensation galactique. Ce résultat est entièrement en accord avec celui auquel Kapteyn est arrivé dans son dernier Mémoire. L'égalité approximative des deux maxima laisserait penser que le Soleil est dans une position telle que l'axe de la sphère céleste coupe l'axe de l'amas galactique : le plan des deux axes étant plan de symétrie aussi bien pour l'amas galactique que pour notre zone, les deux branches de la courbe de condensation galactique doivent avoir la même amplitude. L'ascension droite du centre de l'amas serait une de celles de ce plan de symétrie, donc voisine de 13^h ou voisine de 1^h .

Malgré la concordance satisfaisante de cette dernière valeur avec celle admise par Kapteyn, $23^h, 10^m$, on ne doit pas attacher un grand poids à cette nouvelle détermination; les étoiles du Catalogue photographique sont d'une magnitude assez faible, la 12,5 environ, l'égalité des deux maxima peut montrer simplement que le Soleil est voisin du centre de l'amas. On sait en effet que le nombre des étoiles d'une magnitude inférieure à une valeur donnée que l'on aperçoit dans un certain angle solide dépend, d'une part, du nombre des étoiles de faible luminosité voisines de l'observateur et, d'autre part, d'étoiles de grande luminosité, qui peuvent être d'autant plus éloignées que leur luminosité est plus grande. Comme les luminosités des étoiles semblent bien ne pas pouvoir dépasser une certaine valeur M , les étoiles du Catalogue de magnitude limite m ne peuvent pas se trouver au delà d'une distance D , facile à calculer si l'on connaît M . Or l'amas stellaire est certainement très aplati; si son noyau central, où l'on peut considérer la répartition des étoiles comme homogène, a dans le plan galactique un rayon égal à $D + l$, le Soleil peut se trouver à toute distance inférieure à l du centre de l'amas sans que le nombre des étoiles des deux maxima ne soit différent.

Faut-il attribuer l'égalité approximative des deux maxima à l'ascension

droite particulière du centre de l'amas ou à l'étendue du noyau homogène dans le plan galactique? Les seuls résultats de nos dénombrements favoriseraient cette dernière explication. A l'examen de la courbe, on ne peut manquer d'être frappé du fait que la branche de 6^h enveloppe presque complètement la branche de 20^h , surtout si l'on fait abstraction des maxima secondaires de 18^h48^m et de 22^h8^m qui pourraient être attribuables à des condensations locales. Pour une même latitude galactique le nombre des étoiles aperçues dans la direction d'un point de cette branche est plus fort que dans la direction correspondante de l'autre branche. La branche de 20^h est donc par rapport au Soleil dans une direction de l'espace où la densité stellaire est moins grande, où l'on approche davantage de la limite de l'amas stellaire. C'est du côté des étoiles de cette branche que se trouverait le Soleil dans l'amas stellaire.

Conclusion. — En résumé, si l'on ne faisait état que des dénombrements des clichés du Catalogue astrophotographique de Paris, les coordonnées du pôle galactique seraient 13^h22^m , $+27^\circ,2$, le centre de l'amas stellaire aurait une latitude galactique de -3° , il aurait une ascension droite comprise entre 1^h et 13^h ; les étoiles du Catalogue, dans la direction du plan galactique seraient comprises dans une région du noyau de l'amas stellaire où la distribution des étoiles en densité et en luminosité serait homogène. La condensation galactique serait notablement plus grande que ne l'indique M. Van Rijn.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Sur la relation entre les phénomènes photo-électriques et la tension superficielle du mercure.* Note ⁽¹⁾ de M. JEAN G. POPESCO, transmise par M. E. Bouty.

En admettant l'existence d'une couche double électrique à la surface de tout conducteur isolé, dans le vide, Frenkel ⁽²⁾ définit la tension superficielle comme étant égale à l'énergie disponible par unité de surface de la couche électronique qui forme la partie négative de cette double couche électrique.

Toute variation de cette énergie doit entraîner une variation de la tension superficielle. Les phénomènes photo-électriques offrent la possibilité de faire

⁽¹⁾ Séance du 24 juillet 1922.

⁽²⁾ J. FRENKEL, *Phil. Mag.*, 6^e série, vol. 33, n° 196, p. 247.

varier l'énergie disponible à la surface d'un corps et de vérifier s'il y a une relation réelle entre l'émission d'électrons et la tension superficielle.

Dans ce but j'ai employé un dispositif à peu près pareil au dispositif employé par Klages ⁽¹⁾, dans ses expériences sur l'émission photo-électrique du mercure.

Une large goutte se forme dans une coupelle de porcelaine de 4^{cm} de diamètre, dont le bord circulaire est bien rodé, et qui communique avec un réservoir à mercure par un tube à robinet non graissé. Un petit plateau de fer, P, de 4^{cm} de diamètre, protégé par une cage de Faraday, et placé au-dessus de la goutte, sert à capter les charges émises. Un fil métallique protégé électrostatiquement établit la communication entre ce plateau et un électromètre système Moulin.

La coupelle, le plateau et la cage de Faraday sont enfermés dans une cloche de verre dans laquelle on peut faire un vide avancé. Une fenêtre de quartz, placée à la hauteur de la goutte permet d'envoyer sur celle-ci un faisceau de lumière ultraviolette, fourni par une lampe de quartz à vapeur de mercure.

Des électrodes, fixées dans la paroi de la cloche, permettent de charger la goutte et la cage à des potentiels convenables.

Pour la mesure de la tension superficielle, je photographie le profil de la goutte éclairée par un faisceau de lumière parallèle dirigé dans une direction parallèle au plan équatorial de la goutte.

Dans les calculs je me suis servi de la formule

$$\sigma = \frac{dgy^2}{2}$$

qui établit la relation entre la tension superficielle σ , la densité du mercure d , la hauteur y du sommet de la goutte au-dessus du plan équatorial de celle-ci. J'ai calculé également les variations de la tension superficielle en me servant de la formule de Frenkel ⁽²⁾.

Une photographie de la goutte, faite avant l'émission, sert de photographie témoin. Le temps d'action de la lumière ultraviolette est toujours de 10 secondes.

Pour ne pas être gêné dans la mesure de l'émission par l'émission de la cage, je me suis arrangé pour que celle-ci soit négligeable. Les résultats obtenus sont indiqués dans le Tableau suivant :

Potentiel		Tension superficielle du mercure après l'émission (dynes : cm).	Variation de la tension superficielle (dynes : cm)	
du mercure (volts).	du disque P (volts).		mesurée.	calculée.
— 8,0	0,178	419	17	19
— 7,6	0,189	419	17	21
— 7,6	0,167	420	16	18
— 6,2	0,311	409	27	34
— 4,2	0,194	419	17	21
— 4,1	0,162	421	14	17
— 2,0	0,114	426	10	12

⁽¹⁾ A. KLAGES, *Ueber den lichtelektr. Effekt*, etc. (*Ann. der Physik*, 1910, p. 346).

⁽²⁾ FRENKEL, *loc cit.*

La tension superficielle du mercure avant l'émission était toujours égale à 436 dynes : cm.

Le Tableau des résultats montre qu'il existe une relation entre le phénomène photo-électrique et la tension superficielle.

PHYSIQUE. — *La structure de l'univers et la relativité générale.* Note (1) de M. E.-M. LÉMERAY, présentée par M. L. Lecornu.

Dans un univers sphérique, à densité moyenne constante ϑ , il y a, comme nous l'avons montré dans une Note récente, une concentration stellaire apparente au voisinage du plan perpendiculaire à la droite qui joint l'observateur au centre de la sphère.

L'univers visible ne peut cependant être ainsi constitué pour la raison déjà signalée (accord insuffisant entre la répartition théorique dont nous avons donné l'expression et celle qui semble se dégager des jaugeages stellaires) et pour une autre encore : Si l'observateur, de paramètre ρ , mesurait la vitesse de la lumière, soit dans le sens radial, soit dans un sens normal à ce dernier, il trouverait deux valeurs différentes dont le rapport serait $\sqrt{1 - \frac{\rho^2}{a^2}}$. Or les observations relatives à l'aberration et les mesures directes à la surface de la Terre n'ont jamais montré cette différence.

En conservant l'hypothèse d'un univers sphérique, on peut examiner s'il serait possible de modifier celle d'une densité moyenne constante.

Chercher une loi de variation continue de la densité serait prématuré. On peut se laisser guider par certaines considérations. Les premiers travaux d'Herschell et ceux de ses successeurs ont révélé que les nébuleuses se concentrent d'une façon marquée vers les pôles de la Voie lactée. Si, comme le pensent certains astronomes, les nébuleuses ne sont pas en moyenne plus éloignées que les étoiles, on doit nécessairement penser que, dans un univers sphérique fini, il y a une région où prédominent les étoiles, une autre où prédominent les nébuleuses. Où sera cette dernière région ?

La réponse pourra surprendre. Cette région serait, en première approximation, comprise dans une sphère de rayon a' , incluse dans une enveloppe stellaire de rayons intérieur et extérieur a' et a .

Il est vrai que, dans la conception classique des rayons lumineux rectilignes, un observateur, placé à la limite des deux régions, verrait la région des

(1) Séance du 24 juillet 1922.

nébuleuses du côté centre seulement. Mais, avec les rayons courbes ne sortant pas de l'univers, il la verra encore du côté opposé.

Les nébuleuses sont peu visibles. Si, par hypothèse, elles ne sont pas plus éloignées que les étoiles, il n'est pas déraisonnable de considérer la densité moyenne dans la région des nébuleuses comme très faible en comparaison de la densité de l'enveloppe. Négligeons-la : alors en première approximation, l'univers serait constitué par une enveloppe creuse. Dans la cavité a' se trouveraient, outre les nébuleuses, quelques étoiles. Étoiles, nébuleuses et rayons lumineux s'y déplaceraient sensiblement en ligne droite. Cette région serait presque euclidienne. En pénétrant dans l'enveloppe, les trajectoires se courberaient; les rayons lumineux atteindraient, sans la franchir, la surface sphérique de rayon a . Dans ce cas, grossièrement approché d'ailleurs, l'élément de ligne a pour expression

$$ds^2 = V^2(1 + g) dt^2 - \frac{d\rho^2}{1 + g} - \rho^2 d\varphi^2$$

avec

$$g = \frac{\omega}{V^2} \left(\rho^2 + \frac{2a'^3}{\rho} - 3a'^2 \right), \quad \omega = \frac{4}{3} \pi f \rho', \quad \frac{4}{3} \pi \rho' (a^3 - a'^3) = M$$

(M , masse de l'univers). Cette expression contient comme cas particuliers celle de notre Note précédente et celle de Schwarzschild pour le champ solaire statique, avec changement de signe de la masse gravitante.

Si le Soleil est voisin de la surface a' , les mesures radiale ou normale de la vitesse de la lumière donneront la même valeur : $c = 3.10^{10}$ (¹).

La concentration galactique apparente croît avec a' (minimum très allongé pour $\psi = 0$ ou π , maximum aigu pour $\psi = \frac{\pi}{2}$). Enfin les vitesses d'étoiles, même très faibles, sont compatibles avec cette hypothèse.

En résumé, on peut considérer la Voie lactée et l'univers entier, soit comme un amas de forme lenticulaire, le Soleil étant très voisin du centre; soit suivant l'hypothèse exposée ici. Cette dernière nous paraît présenter un avantage : il faut un paramètre de moins pour définir la structure générale; car si l'univers est approximativement un ellipsoïde de révolution aplati, il faut donner le rayon équatorial et l'axe de révolution; ici le rayon de la sphère extérieure suffit. Pour définir la région des nébuleuses, il faut au moins un paramètre dans chacune des deux hypothèses.

D'autre part, l'existence d'un univers aplati paraît se lier à une rotation

(¹) La théorie établit une relation entre V et c .

d'*ensemble* et nous retrouvons l'énigme d'une rotation absolue. Avec un univers sphérique, cette difficulté disparaît.

Si la Terre n'est plus depuis longtemps le centre du monde, le Soleil est considéré comme très voisin de ce centre. La structure envisagée ici nous dispense encore de lui attribuer une position si spéciale.

En terminant, nous nous permettons de signaler l'intérêt de mesures de la vitesse de la lumière dans les conditions suivantes : une base serait établie dans la direction joignant les points lever et coucher des pôles de la Voie lactée; en faisant une série de mesure quand la ligne des pôles galactiques est horizontale et une autre quand cette ligne se rapproche le plus de la verticale, on trouverait peut-être une différence appréciable entre les deux résultats. Les conditions du plus grand écart se trouveraient mieux réalisées à la latitude de la Floride et de la basse Égypte.

PHYSIQUE. — *Biréfringence moléculaire et activité optique.*

Note (1) de M. R. DE MALLEMANN, présentée par M. Brillouin.

I. *Pouvoir rotatoire.* — La théorie dont le principe a été indiqué dans une Note précédente conduit à l'expression du pouvoir rotatoire ρ en fonction des coefficients d'activité optique *moléculaires* g_1, g_2, g_3 .

En nous limitant, pour simplifier, à un domaine de longueur d'onde, dans lequel on puisse négliger les termes amortissants, on obtient dans le cas de molécules possédant un axe de biréfringence de révolution :

$$(1) \quad \rho = \frac{8\pi^3 N}{\lambda^2} \frac{1}{3} \frac{(2A g + C g')}{\left\{ 1 - \frac{4\pi N}{9} (2A + C) \right\}^2},$$

A et C sont ici des constantes réelles, qui dépendent de la longueur d'onde λ .

On voit que ρ peut s'annuler en dehors de la région d'absorption si les deux termes du numérateur sont de signes contraires.

Supposons, pour fixer les idées, que le pouvoir rotatoire soit *isotrope* ($g = g'$) et qu'il n'y ait qu'une seule espèce d'électrons actifs (1 raie d'absorption) : en remplaçant A et C par leurs valeurs, on est alors conduit à une formule de dispersion de la forme

$$(2) \quad \rho = \frac{Mg}{a(\lambda^2 - \lambda_0^2) - b\lambda^2 + \frac{c\lambda^4}{\lambda^2 - \lambda_0^2}},$$

(1) Séance du 10 juillet 1922.

M, a, b, c désignant des constantes positives dont les valeurs relatives dépendent du nombre d'électrons de chaque molécule intervenant dans le phénomène optique.

II. *Indice de réfraction.* — On obtient l'indice moyen de la substance active en formant la demi-somme $\frac{\gamma_1 + \gamma_2}{2}$ des phases des deux circulaires inverses, ce qui donne

$$(3) \quad n = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{n_D + n_G}{2} = \sqrt{\frac{V^2}{\omega^2} \rho^2 + (1 + 4\pi\alpha)}.$$

Le coefficient α correspond à des propriétés optiques indépendantes du pouvoir rotatoire : il définirait l'indice n_0 que posséderait la substance si la molécule pouvait perdre son activité optique, toutes ses autres propriétés restant identiques.

On trouve ainsi

$$(4) \quad n - n_0 = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 n} \rho^2 \quad (n_0^2 = 1 + 4\pi\alpha).$$

Cette quantité étant très petite (nous supposons toujours que nous sommes éloignés de la région d'absorption), nous pouvons poser au second membre : $n = n_0$.

Supposons le pouvoir rotatoire isotrope ; il vient alors pour deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 :

$$(5) \quad \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\lambda_1^2}{\lambda_2^2} \frac{(n_2^2 - 1)(n_2^2 + 2)}{(n_1^2 - 1)(n_1^2 + 2)}.$$

Cette formule donnerait la valeur de l'écart à la loi de Biot en $\frac{1}{\lambda^2}$: elle suppose toutefois essentiellement l'isotropie du pouvoir rotatoire et serait remplacée par une expression plus compliquée si la molécule possédait une activité optique variable avec la direction ⁽¹⁾.

III. *Biréfringence.* — Si le corps actif est placé dans un champ électrique constant et uniforme \mathcal{E} , les molécules anisotropes tendront à s'orienter et la substance deviendra biréfringente. La loi de répartition des axes moléculaires, fonction de l'énergie potentielle de chaque molécule, sera donnée par la formule de Boltzmann.

En supposant le champ \mathcal{E} dirigé suivant Ox (normal à la direction de

(1) Cette correction, appliquée aux raies jaune et indigo du Hg, est nettement trop faible pour le pinène α , pour le limonène et surtout pour le pinène β . La dispersion de ce dernier corps semble d'ailleurs lui assigner une molécule à rotation anisotrope, avec bande d'absorption dans l'ultraviolet rapproché.

propagation) et procédant exactement comme dans le cas de la répartition uniforme, on trouve, pour les composantes de la polarisation diélectrique :

$$(6) \quad \begin{cases} a_x = N \left\{ [C + (A - C)\delta] h_x + [Cg' + (Ag' - Cg')\delta] \gamma i h_y \right\} = P_1 H_x + i P'_1 \gamma H_y, \\ a_y = N \left\{ [A + (C - A)\frac{\delta}{2}] h_y - [Ag' + (Cg' - Ag')\frac{\delta}{2}] \gamma i h_x \right\} = P_2 H_y + i P'_2 \gamma H_x, \end{cases}$$

$$\delta = \frac{1}{N} \int_0^\pi \sin^2 \theta dN$$

(H désigne le champ extérieur de l'onde, $\vec{H} = \vec{h} + \frac{4\pi}{3} \vec{a}$).

En remplaçant alors a_x et a_y par les valeurs précédentes dans les équations ordinaires de Maxwell-Lorentz, on est amené à la conclusion suivante : « Le milieu propage sans déformation, avec des vitesses différentes, deux vibrations elliptiques de sens contraires. »

La biréfringence restant faible, les quantités $P_1 P_2$ d'une part, $P'_1 P'_2$ d'autre part, diffèrent peu l'une de l'autre, ce qui montre que les rapports d'axes des deux elliptiques sont *sensiblement* inverses.

On obtiendra l'expression de la biréfringence elliptique, en formant la quantité $(\gamma_1 - \gamma_2)^2$.

Les termes P_1 et P_2 correspondent respectivement aux indices ordinaire et extraordinaire : Si la molécule possède un pouvoir rotatoire isotrope, on trouve, en supposant toujours la biréfringence faible,

$$(7) \quad \delta^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda^2} (n_1 - n_2)^2 + 4\rho^2 = \varphi^2 + 4\rho^2,$$

ce qui est la relation fondamentale de Gouy.

On doit toutefois remarquer que le pouvoir rotatoire ρ qui a été introduit dans cette formule n'est égal au pouvoir rotatoire ordinaire du corps (en dehors du champ) que si la rotation due à la molécule est indépendante de la direction considérée.

S'il n'en est pas ainsi, la relation précédente définit un nouveau pouvoir rotatoire dû à l'orientation et fonction de celle-ci. On pourrait donc obtenir, de cette manière, des indications sur la nature du pouvoir rotatoire vrai de la molécule (1).

Il est vraisemblable qu'en raison de la faiblesse de l'orientation, les variations de ρ sont pratiquement très petites (2).

(1) La même conclusion s'applique évidemment aux indices d'extinction : en particulier, pour les corps colorés, il pourrait exister une faible variation du dichroïsme.

(2) Le calcul montre que si l'on admet pour les pouvoirs rotatoires moléculaires

RADIOACTIVITÉ. — *Préparation du sel étalon radifère.*

Note de M. YOVANOVITCH et de M^{lle} CHAMIE, présentée par M. Urbain.

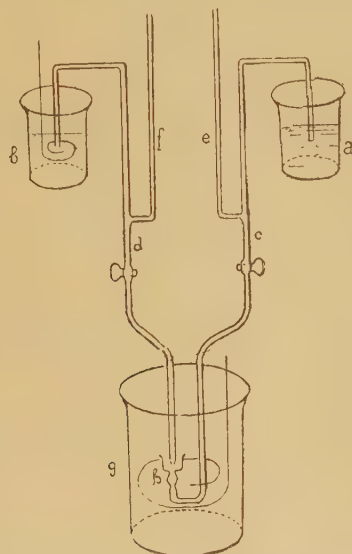
Pour déterminer les quantités relativement faibles de radium (par exemple dans les minerais), on se sert de la mesure de l'émanation dégagée et il est de grand intérêt d'avoir une solution qui puisse servir d'étalon de comparaison. Or ces solutions étalons de radium sont d'une préparation et d'une conservation difficiles; elles ont une tendance à former des dépôts insolubles sur les parois du verre, ce qui ne permet pas de chasser toute l'émanation par le barbotage. Des essais ont été entrepris pour remplacer les solutions étalons par un sel étalon solide. Ce sel doit être stable et point hygroscopique; il doit conserver constante sa teneur en radium pour servir comme étalon inaltérable. Une première série d'essais avait été faite en réalisant par des procédés mécaniques un mélange aussi parfait que possible de chlorure de baryum radifère. Le résultat de cette opération n'a pas été satisfaisant. Le sel ainsi mélangé entraîne des parcelles de matière solide étrangère et, lors de sa dissolution, il se forme des dépôts.

Il semblait donc préférable d'avoir recours à un sel insoluble et de rendre le mélange uniforme par les conditions mêmes de la précipitation. Le carbonate a été choisi comme sel insoluble et non hygroscopique. Un premier essai a été fait en précipitant le chlorure de baryum radifère en solution aqueuse par le carbonate d'ammonium et en agitant le précipité ainsi formé au moyen d'un agitateur actionné par une turbine à eau. Cependant le sel ainsi obtenu n'avait pas une teneur uniforme en radium, ainsi que l'ont prouvé les mesures.

maxima des valeurs du même ordre de grandeur que les pouvoirs rotatoires ordinaires des liquides, la variation relative $\frac{\Delta\rho}{\rho}$ serait de l'ordre de 10^{-5} dans les champs d'orientation, actuellement réalisables. On ne pourrait espérer la mettre en évidence qu'en se plaçant dans des conditions tout à fait spéciales.

On peut admettre, au contraire, des pouvoirs rotatoires moléculaires très grands (de l'ordre de ceux qui ont été observés sur les cristaux liquides) et de *signes contraires* suivant deux directions rectangulaires, la faiblesse du pouvoir rotatoire habituel étant ainsi due à un effet de compensation. La variation serait alors sensible dans les champs ordinaires. Nous espérons pouvoir examiner prochainement cette question d'un point de vue expérimental.

En tenant compte de la Note de M. Jolibois ⁽¹⁾, nous avons alors construit un dispositif spécial dont nous donnons le croquis ci-dessous.



a, solution du carbonate d'ammonium; *b*, solution du chlorure de baryum; *e* et *f*, tubes servant à aspirer les liquides pour les faire descendre dans les parties *c* et *d*; *h*, partie du tube *c* où se produisait la précipitation.

La précipitation du carbonate de baryum se produisait dans la partie inférieure *h* du tube *c* où un jet fin de solution du chlorure de baryum chauffée et agitée rencontrait le jet de la solution chauffée de carbonate d'ammonium en excès. Ce précipité était entraîné par le tourbillon qui se formait dans cette partie du tube et rejeté dans le vase *g* où il était en plus chauffé et agité par un agitateur. Tous les réactifs ont été spécialement préparés et les solutions du sel étalon furent parfaitement limpides.

Les mesures de la teneur en radium ont été faites sur des échantillons de sel prélevés indépendamment. Les mesures faites sur trois échantillons différents du sel ainsi préparé ont donné pour le rapport de $\frac{R}{p}$ ⁽²⁾

⁽¹⁾ Sur un appareil permettant de réaliser dans un temps très court des mélanges liquides homogènes (*Comptes rendus*, t. 169, 1919, p. 1095).

⁽²⁾ M^{me} P. CURIE, *Traité de Radioactivité*, t. 1, 69. Dosage du radium par la mesure de l'émanation dégagée. *p* étant le poids de sel et *R* le rapport de la quantité d'émanation accumulée en un temps *t* à la valeur du temps réduit $t_r = \theta \left(1 - e^{-\frac{t}{\theta}}\right)$ où θ est la vie moyenne de l'émanation.

les valeurs moyennes suivantes : barboteur 1 : $\frac{R_1}{P_1} = 1,709$; barboteur 2 : $\frac{R_2}{P_2} = 1,722$; barboteur 3 : $\frac{R_3}{P_3} = 1,717$; ce qui donne un écart moyen de 0,009, soit 0,5 pour 100, ce qui est la limite de la précision de la méthode.

On voit donc que le dispositif décrit, qui devra encore être perfectionné, permet la préparation d'un sel radifère dont l'homogénéité en teneur de radium est assurée à 0,5 pour 100.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur la préparation du bicarbonate de sodium.*

Note de M. ER. TOPORESCU, transmise par M. H. Le Chatelier.

Dans une Note précédente (1) j'ai donné les résultats qui déterminent, à la température de 15°, les conditions d'équilibre entre les quatre sels de la réaction chimique



et leurs solutions saturées, réaction qui est à la base de la préparation du bicarbonate de sodium.

Dans cette Note je donnerai les résultats relatifs aux températures de 35° et 50°.

Les différentes solutions à étudier ont été préparées dans des flacons placés dans un thermostat, dont la température restait toujours constante à un degré près et soumis à une agitation continuelle durant 2 heures et demie à 3 heures, temps largement suffisant pour que les solutions soient saturées. Pour les solutions dans lesquelles se trouvait le bicarbonate d'ammoniaque, je me suis servi d'un flacon en verre épais pour la température de 35°, et en nickel très bien soudé et rivé, muni à la partie supérieure d'un dispositif identique à celui des flacons d'eau de Seltz, pour la température de 50°. Ce dispositif est nécessaire à cause de la forte pression produite par la décomposition du bicarbonate d'ammoniaque.

J'ai fait quelques expériences pour reconnaître l'ordre de grandeur de ces pressions dans le cas où les solutions contenaient des mélanges de bicarbonate d'ammoniaque et chlorure d'ammoniaque avec un excès de sels solides. Dans ces conditions, j'ai trouvé pour la température de 35°

(1) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 870.

une pression de 1^{atm}, 8 et pour la température de 50° une pression de 4^{atm}, 9.

Les prises ont été faites dans un flacon taré et jaugé et les analyses, toutes concordantes entre elles, révélèrent des erreurs de 3 à 5 pour 100, en faisant la somme des ions acides et bases. Ces erreurs proviennent d'un fort dégagement gazeux d'acide carbonique et peut-être d'ammoniaque qui se produit nécessairement au moment de la prise d'essai.

Le Tableau ci-après résume les résultats ainsi obtenus pour la température de 35° et 50°.

Composition des solutions saturées.

Sels solides en présence de la solution saturée.	Tempé- rature.	Grammes pour 100 d'eau.				Nombre de molécules dans 1 ^{mol} de mélange.				Grammes d'eau dissolvant 1 ^{mol} de mélange.
		ClNa.	ClNH ⁴ .	CO ³ HNa.	CO ³ HNH ⁴ .	ClNa.	ClNH ⁴ .	CO ³ HNa.	CO ³ HNH ⁴ .	
ClNa.....	35°	36,18	"	"	"	1	"	"	"	161,6
ClNH ⁴	"	"	43,6	"	"	"	1	"	"	122,7
CO ³ HNa.....	"	"	"	11,9	"	"	"	1	"	705,8
CO ³ HNH ⁴	"	"	"	"	30,5	"	"	"	1	255,8
ClNa + ClNH ⁴	"	24,32	27,28	"	"	0,45	0,55	"	"	108
ClNa + CO ³ HNa.....	"	36,02	"	1,58	"	0,96	"	0,04	"	149,4
CO ³ HNa + CO ³ HNH ⁴	"	"	"	7,62	27,8	"	"	0,20	0,80	223,7
CO ³ HNH ⁴ + ClNH ⁴	"	"	43,4	"	10,75	"	0,86	"	0,14	105,4
ClNa.....	50	36,67	"	"	"	1	"	"	"	159,4
ClNH ⁴	"	"	50,4	"	"	"	1	"	"	106,2
CO ³ HNa.....	"	"	"	14,5	"	"	"	1	"	579,3
CO ³ HNH ⁴	"	"	"	"	44,7	"	"	"	1	174,6
ClNa + ClNH ⁴	"	22,75	34,8	"	"	0,38	0,62	"	"	96,2
ClNa + CO ³ HNa.....	"	36,42	"	2,24	"	0,95	"	0,05	"	153,9
CO ³ HNa + CO ³ HNH ⁴	"	"	"	8,86	41,6	"	"	0,17	0,83	156,6
CO ³ HNH ⁴ + ClNa.....	"	"	49,8	"	12,75	"	0,85	"	0,15	91,4

Composition des solutions aux deux points triple.

Sels solides en présence de la solution saturée.	Tempé- rature.	Grammes pour 100 d'eau.				Nombre de molécules dans 1 ^{mol} de mélange.				Grammes d'eau dissolvant 1 ^{mol} de mélange.
		Na.	NH ⁴ .	Cl.	CO ³ H.	Na.	NH ⁴ .	Cl.	CO ³ H.	
ClNa + ClNH ⁴ + CO ³ HNa.	35°	9,73	9,25	32,34	2,56	0,46	0,54	0,96	0,04	105,8
ClNH ⁴ + CO ³ HNH ⁴										
+ CO ³ HNa.....	"	3,13	14,99	30,76	11,58	0,14	0,86	0,83	0,17	103,3
ClNa + ClNH ⁴ + CO ³ HNa.	50	9,55	13,63	37,94	4,13	0,35	0,65	0,95	0,05	87,9
ClNH ⁴ + CO ³ HNH ⁴										
+ CO ³ HNa.....	"	3,2	19,44	35,36	13,35	0,11	0,89	0,82	0,18	82,2

La représentation géométrique de ces résultats, au moyen du diagramme carré, permet de calculer très facilement, par la règle donnée par M. H. Le Chatelier ⁽¹⁾, le rendement théorique, c'est-à-dire la proportion de ClNa transformable en CO^3HNa cristallisé, pour une solution de composition initiale donnée.

Voici les rendements théoriques maximum pour des mélanges initiaux de chlorure de sodium et de bicarbonate d'ammonium, correspondant à des points sur la diagonale du carré :

Température.	ClNa initial.	CO^3HNa recueilli.	Rendement.
35°.....	0,49	0,412	0,84
50°.....	0,48	0,418	0,87

Quoique dans l'industrie on ne procède pas de la même manière pour préparer le bicarbonate de sodium, à cause de la variation de température que subit la solution saline, ces résultats nous permettent tout de même, de voir s'il faut ajouter de l'eau à la solution initiale de chlorure de sodium, pour éviter la précipitation de bicarbonate d'ammoniaque, ou s'il faut ajouter à la solution saturée un excès de sel solide, pour avoir le rendement théorique ⁽²⁾.

CHIMIE PHYSIQUE — *Sur la dissociation du sulfate de glucinium.*

Note de M^{lle} G. MARCHAL, transmise par M. H. Le Chatelier.

Les sulfates métalliques en se décomposant dans le vide sous l'influence de la chaleur donnent lieu à des systèmes monovariants : je me suis proposée d'étudier quelques-uns de ces équilibres et j'indiquerai aujourd'hui les résultats relatifs au sulfate de glucinium.

Le sulfate de glucinium anhydre, préparé à partir de la glucine pure, était encore purifié en passant par l'intermédiaire de l'hydrate cristallisé $\text{SO}^4\text{Gl.4H}^2\text{O}$.

Le sulfate anhydre est placé dans le réservoir d'un tube pyrométrique en porcelaine chauffé dans un four électrique. La tige du réservoir est reliée à un manomètre à mercure d'environ 3^m de haut et à une trompe à mercure par l'intermédiaire d'un robinet. Le vide étant fait dans l'appareil, on ferme

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 345.

⁽²⁾ Voir l'interprétation que M. H. Le Chatelier a donnée dans les *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 836, en se basant sur mes résultats pour la température de 15°.

le robinet pour le séparer de la trompe et l'on chauffe à une température constante mesurée par un couple Le Chatelier platine-platine rhodié. Quand l'équilibre est établi, la différence des hauteurs de mercure dans les deux branches du manomètre et la connaissance de la pression atmosphérique au même instant, permettent de déterminer la pression totale d'équilibre P correspondant à la température considérée (troisième colonne du Tableau).

Le sulfate de glucinium se décompose suivant la réaction



mais aux températures des expériences, SO_3 est lui-même en équilibre avec le gaz sulfureux et l'oxygène d'après la relation



En utilisant l'équation de cet équilibre donnée par Bodenstein et Pohl ⁽¹⁾ et tenant compte des mesures expérimentales de la pression totale d'équilibre P , j'ai déterminé, à toutes les températures considérées, les pressions partielles d'anhydride sulfurique, de gaz sulfureux et d'oxygène correspondant à l'équilibre : ces valeurs sont indiquées dans les 4^e, 5^e et 6^e colonnes du Tableau.

Températures.		P_{SO_3} calculé d'après la formule empirique.				
Centigrades.	Absolues.	P .	P_{SO_3} .	P_{O_2} .	P_{SO_2} .	
		cm	cm	cm	cm	cm
590	863.....	2,85	1,13	0,57	1,14	0,20
650	923.....	4,38	1,20	1,06	2,12	1,13
700	973.....	12,80	3,30	3,17	6,34	3,30
710	983.....	15,90	4,03	3,96	7,92	4,05
720	993.....	19,40	4,91	4,83	9,66	5,03
730	1003.....	25,50	6,55	6,32	12,64	6,15
740	1013.....	29,30	7,32	7,33	14,66	7,50
750	1023.....	36,48	9,12	9,12	18,24	9,12
760	1033.....	44,30	11,00	11,10	22,20	10,97
770	1043.....	54,90	13,65	13,75	27,50	13,17
780	1053.....	67,00	16,62	16,79	33,58	15,75
785	1058.....	70,60	17,23	17,79	35,58	17,23
790	1063.....	76,50	18,55	19,32	38,64	18,74
800	1073.....	95,00	23,18	23,94	47,98	22,16
810	1083.....	112,60	27,25	28,45	56,90	26,15
820	1093.....	171,60	44,84	42,25	84,50	30,70
830	1103.....	212,60	56,00	52,20	104,40	35,90

(1) *Zeitschrift für Elektrochemie*, t. 24, 1905, p. 373.

J'ai calculé les coefficients de l'équation d'équilibre correspondant à la première réaction en mettant en œuvre les pressions de l'anhydride sulfurique correspondant aux températures centigrades de 700°, 750° et 785°. L'équation trouvée est la suivante :

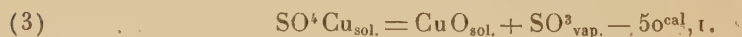
$$\log p_{\text{SO}_2} = \frac{-14907}{T} - 14,10 \log T + 57,97$$

(p_{SO_2} étant la pression de l'anhydride sulfurique en centimètres de mercure à la température absolue T). Les valeurs de p_{SO_2} , calculées d'après cette formule à toutes les températures considérées, se trouvent dans la 7^e colonne du Tableau et concordent à peu près avec les précédentes, sauf pour les pressions élevées.

On sait que pour des courbes de dissociation homologues, si Q et Q' représentent les chaleurs de réaction rapportées à 1^{mol} de gaz libérée aux températures absolues T et T' pour lesquelles la pression de décomposition est la même, on a, avec une approximation suffisante :

$$\frac{Q}{Q'} = \frac{T}{T'}.$$

Comparons la dissociation du sulfate de glucinium à celle du sulfate de cuivre, pour laquelle on a



Une pression partielle d'anhydride sulfurique de 6^{cm}, 25 est obtenue à 660°C. avec le sulfate de cuivre (1) et à 730°C. avec le sulfate de glucinium : on en déduit $-53^{\text{cal}}, 5$ comme chaleur correspondant à la réaction (1).

D'autre part, cette chaleur de réaction, calculée à partir de l'équation empirique représentant l'équilibre, par la formule

$$Q = -(a \times 4,57) + 2bT,$$

donne -60^{cal} à la température ordinaire (15°C.).

La détermination de la chaleur de formation du sulfate de glucinium anhydre à partir de ses éléments permettra de décider entre ces nombres.

(1) W. PLÜDDEMANN, *Dissertation*, Berlin, 1907.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une méthode de préparation des iodobismuthates d'alcaloïdes à l'état cristallisé.* Note ⁽¹⁾ de MM. MAURICE FRANÇOIS et LOUIS-GASTON BLANC, présentée par M. Charles Moureu.

La solution d'iodobismuthate de potassium, souvent appelée réactif de Dragendorff, du nom du chimiste qui le premier l'utilisa, donne des précipités d'iodobismuthates dans les solutions acides et extrêmement étendues des sels d'alcaloïdes. Ces précipités, de couleur rouge, sont amorphes, et Dragendorff leur reconnaît formellement ce caractère ⁽²⁾. Les tentatives faites pour les obtenir à l'état cristallisé sont restées en général infructueuses. Nous devons signaler, toutefois, que M. Pozzi-Escot a indiqué, trop brièvement à notre sens pour que l'expérience soit facile à réaliser, qu'il a obtenu sur la lame du microscope des cristaux des iodobismuthates de strychnine et de cocaïne ⁽³⁾.

Nos recherches nous ont montré rapidement que l'on pourrait obtenir les iodobismuthates d'alcaloïdes à l'état cristallisé par une méthode semblable à celle que nous avons donnée pour les iodomercures correspondants ⁽⁴⁾.

Les iodobismuthates d'alcaloïdes amorphes, en suspension dans le mélange des réactifs qui leur ont donné naissance, se dissolvent quand on ajoute de l'acide chlorhydrique et que l'on chauffe. La solution limpide et chaude laisse généralement déposer des cristaux par refroidissement lent.

Comme pour les iodomercures, on a intérêt, au lieu de redissoudre les précipités déjà formés d'iodobismuthates, à préparer la solution chaude limpide qui doit déposer les cristaux en mélangeant une solution chaude d'iodobismuthate de potassium et une solution chaude de sel d'alcaloïde fortement chargée d'acide chlorhydrique.

La recherche des dilutions qui permettent d'obtenir de tels mélanges limpides à chaud doit précéder la détermination des détails d'une préparation définitive. On obtient ce résultat en essayant successivement le mélange de volumes égaux de solutions chaudes, de moins en moins concentrées, du sel d'alcaloïde, additionnées d'une quantité fixe d'acide chlorhydrique, et de solutions chaudes d'iodobismuthate de potassium.

⁽¹⁾ Séance du 24 juillet 1922.

⁽²⁾ DRAGGENDORFF, *Pharmaceutische Zeitschrift für Russland*, t. 5, 1886, p. 82.

⁽³⁾ POZZI-ESCOT, *Annales de Chimie analytique*, t. 12, 1907, p. 357 et 358.

⁽⁴⁾ *Comptes rendus*, t. 175, 1922, p. 169.

Les conditions d'obtention d'une solution limpide à chaud, contenant le sel d'alcaloïde de l'iodomercurate de potassium et de l'acide chlorhydrique, une fois établies, on n'a qu'à opérer sur de plus grandes quantités, par exemple sur 1^l de solution de sel d'alcaloïde rendue acide par l'acide chlorhydrique et sur 1^l de solution d'iodobismuthate de potassium; pour obtenir des quantités importantes de cristaux, soit 3^g à 37^g, suivant les alcaloïdes.

Plus fréquemment encore que pour les iodomercurates, on rencontre quelque difficulté dans l'application de cette méthode, qui peut être considérée comme générale, du fait du dépôt de l'iodobismuthate d'alcaloïde sous forme de globules transparents. Par une modification du milieu dans lequel le dépôt se produit, on arrive toujours à obtenir des cristaux.

Résultats. — Par cette méthode, nous avons préparé les iodobismuthates cristallisés de caféine, théobromine, morphine, codéine, quinine, atropine, arécoline, pilocarpine, spartéine et nicotine. Nous avons obtenu en plus ceux d'aniline, de pyridine et de quinoléine, ces deux derniers nous ayant semblé intéressants en raison de la parenté des deux bases avec les alcaloïdes.

Ces corps sont en cristaux assez volumineux, toujours d'une netteté remarquable de forme au microscope. A l'œil nu et en masse, ils sont d'une couleur beaucoup plus sombre que les corps correspondants amorphes.

Ils ne contiennent pas de chlore dans leur molécule; ils ne renferment pas d'eau de cristallisation. Ce sont des combinaisons de l'iodure de bismuth et de l'iodhydrate d'alcaloïde de formule générale



Nous nous proposons d'appliquer cette formation d'iodomercurates et d'iodobismuthates à la caractérisation des alcaloïdes par des méthodes microchimiques.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur les éthers alcoyl-méthyl-pyridazinone carboniques.*

Note de MM. H. GAULT et T. SALOMON, transmise par M. A. Haller.

Nous avons indiqué, dans une Communication antérieure (¹), une méthode de préparation des acides α -alcoyllévuliques à partir des éthers alcoylacétonylmaloniques, obtenus eux-mêmes par condensation de l'éther acétonylmalonique sodé avec les iodures alcooliques.

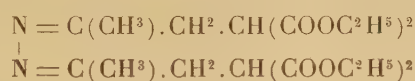
(¹) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 754-756.

Nos recherches ont porté, plus récemment, sur les autres propriétés fondamentales de l'éther acétonylmalonique lui-même : nous exposons dans cette Note les résultats que nous a fournis l'action de l'hydrate d'hydrazine sur cet éther.

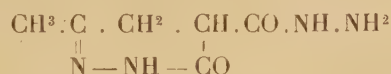
La série des réactions que nous avons successivement effectuées constitue une méthode de préparation des éthers et des acides 5-alcoyl-3-méthyl-6-pyridazinone-5-carboniques et des alcoyl-méthylpyridazinones correspondantes, en même temps qu'elle permet de réaliser un passage indirect, mais plus particulièrement commode, de l'éther acétonylmalonique aux acides α -alcoyllévuliques.

L'hydrate d'hydrazine réagit sur l'éther acétonylmalonique en donnant simultanément naissance aux trois composés suivants dont les proportions respectives varient avec les conditions expérimentales :

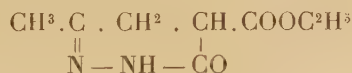
1. Éther hydrazone-diacétonylmalonique



2. Hydrazide 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique



3. Éther 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique



1. *L'hydrazone diacétonylmalonique* (F. 43°) se forme comme produit accessoire au cours de la préparation de l'éther pyridazinonecarbonique, principalement en milieu étheré. Nous n'en avons pas poursuivi l'étude.

2. *L'hydrazide 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique* s'obtient en faisant réagir 2^{mol} d'hydrate d'hydrazine sur 1^{mol} d'éther acétonylmalonique en milieu alcoolique à chaud et précipite de la solution par simple refroidissement (rendement 70 pour 100). Cette hydrazide prend également naissance en petite quantité au cours de la préparation de l'éther pyridazinonecarbonique lorsqu'on ne prend pas la précaution de refroidir suffisamment. On l'obtient sous forme d'un corps blanc (F. 153°) soluble dans l'eau, dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool à froid, insoluble dans l'éther et le benzène.

3. *L'éther 3-méthyl-6-pyridazinone-5-carbonique* s'obtient par action à froid

de 1^{mol} d'hydrate d'hydrazine sur 1^{mol} d'éther acétonylmalonique dissous dans une petite quantité d'alcool absolu. En diluant par l'eau, l'éther acétonylmalonique et l'hydrazone diacétonylmalonique se précipitent et peuvent être éliminés par simple filtration. L'éther pyridazinone carbonique reste seul dissous et il suffit d'évaporer la solution hydro-alcoolique pour l'obtenir avec un rendement de 70 pour 100 sous forme de cristaux (F. 76°-77°) très solubles dans l'eau, dans l'alcool à froid, dans l'éther et le benzène à chaud.

4. *Éthers 5-alcoyl-3-méthyl-6-pyridazinone-5-carboniques*. — L'éther précé lent fournit très facilement et quantitativement un dérivé sodé susceptible de se condenser avec les iodures alcooliques en conduisant aux éthers alcoylés en —5—. Nous avons ainsi préparé en particulier l'*éther 5-éthyl-3-méthylpyridazinone-5-carbonique* (F. 72°) que nous avons identifié avec l'éther obtenu par action de l'hydrate d'hydrazine sur l'éther éthylacétonylmalonique.

5. *Acides 5-alcoyl-3-méthylpyridazinone carboniques*. — Le noyau pyridazinonique étant peu stable vis-à-vis des agents d'hydrolyse à chaud, la saponification des éthers ne peut s'effectuer qu'à froid (Curtius) (1). On dissout l'éther dans une solution de soude caustique à 10 pour 100; après un repos de 24 heures, on acidifie, évapore la solution à température ordinaire et extrait la masse cristalline à l'alcool à chaud.

L'*acide 3-méthylpyridazinone carbonique* lui-même est un composé cristallisé blanc (F. 130°), soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool à froid, insoluble dans l'éther.

6. *5-Alcoyl-3-méthylpyridazinones*. — Les acides précédents perdent très facilement CO² lorsqu'on les chauffe à l'état solide ou en solution aqueuse, avec production des pyridazinones correspondantes.

En particulier nous avons identifié la *méthylpyridazinone* (F. 94°) préparée par cette méthode avec la pyridazinone obtenue directement à partir de l'acide lévulique.

7. *Acides α -alcoyllévuliques*. — Les alcoylméthylpyridazinones, les acides et les éthers pyridazinone carboniques, soumis à l'action de l'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu à chaud, ouvrent leur chaîne en conduisant directement dans tous les cas aux acides α -alcoyllévuliques,

Le rendement total de la transformation indirecte : éther acétonylmalonique \rightarrow éthers alcoylméthylpyridazinone carboniques \rightarrow acides α -alcoyllévuliques est satisfaisant.

(1) *Lieb. Annal.*, t. 50, 1894, p. 525.

La méthode est plus sûre que le passage direct en raison des difficultés que l'on éprouve à séparer par distillation le mélange liquide des éthers alcoylacétonylmaloniques et de l'éther acétonylmalonique initial qui possèdent des points d'ébullition assez rapprochés, ou se décomposent au cours de la distillation.

La séparation des éthers méthylpyridazinone carboniques et alcoyl-méthylpyridazinone carboniques, composés solides et bien cristallisés, est au contraire extrêmement facile.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la catalyse par le noir de platine.*

Note de MM. G. VAVON et A. HUSSON, transmise par M. Haller.

Un échantillon de noir de platine, d'abord actif pour catalyser les hydrogénations, peut perdre peu à peu son activité. Or cette perte d'activité n'est pas également sensible pour les différents corps susceptibles d'être hydrogénés : soit un noir de platine capable d'hydrogéner les trois corps A, B et C; par une fatigue convenable on peut l'amener dans un état tel qu'il *ne peut plus hydrogéner A, mais hydrogène facilement B et C*; par une nouvelle fatigue, il n'hydrogénera plus ni A ni B mais hydrogénera encore C.

Cette notion a été indiquée autrefois par l'un de nous ⁽¹⁾ dans un travail sur le limonène, le platine étudié ayant été rendu incapable d'hydrogéner la double liaison du noyau, tandis qu'il hydrogénait facilement la double liaison du chaînon isopropényle.

La présente Note a pour but d'apporter des faits nouveaux étayant cette observation ancienne.

La fatigue du platine peut être provoquée par différents procédés : emploi prolongé dans les opérations catalytiques, chauffage à température élevée, empoisonnement partiel par addition d'une substance convenable. Nous nous sommes adressés à ce dernier procédé en choisissant le sulfure de carbone comme poison.

Le mode opératoire consiste à agiter le corps à hydrogéner, mis en solution, en présence de platine dans une atmosphère d'hydrogène.

Si, au cours d'une expérience, on fait des additions successives de sulfure de carbone au liquide mis en œuvre, on constate *une diminution brusque* de la vitesse d'hydrogénation à chaque addition; cette diminution faible aux premières additions devient bientôt très importante et pratiquement, à

(1) G. VAVON, *Bull. Soc. Chimie*, 4^e série, t. 15, 1914, p. 287.

partir d'un certain poids de sulfure de carbone, l'absorption ne se fait plus.

Voici à titre d'exemple une expérience faite sur 5^g,5 de nitrobenzène dissous dans 50^{cm³} d'alcool en présence de 0^g,2 de platine :

Poids de CS ² (en mg).	0	0,1	0,4	0,6	0,7	0,8	0,9
Temps en minutes	1,5	2	6,5	21	36	85	non
pour fixer 25 ^{cm³} .	1,5	2	mesurable.
	

Pour chaque corps on obtient un poids limite de sulfure de carbone au-dessus duquel cesse l'hydrogénation. *Cette limite varie avec la nature du corps*, toutes choses égales d'ailleurs. Elle est indépendante du poids de corps et du volume de solvant, elle varie avec la nature du solvant, avec la qualité du platine et, à qualité constante, elle est proportionnelle au poids de platine employé (prélevé sur un même échantillon).

Nous avons obtenu comme limite (mêmes conditions que ci-dessus) 1^{mg},1 pour le cyclohexène, 0^{mg},8 pour le nitrobenzène, 0^{mg},5 pour l'acide cinna-mique, 0^{mg},4 pour l'acétophénone.

De ces données il résulte que le platine ayant absorbé 0^{mg},4 de sulfure de carbone ne peut plus hydrogéner l'acétophénone, mais conserve ses vertus catalytiques vis-à-vis du cyclohexène.

Nous avons pu vérifier ce fait par une expérience directe sur l'acétophénone et le cyclohexène et sur quelques autres corps. En voici deux exemples :

PREMIÈRE EXPÉRIENCE. — *Acétophénone-cyclohexène :*

5^g d'acétophénone dans 50^{cm³} d'alcool en présence de 0^g,2 de platine fixent les 25^{cm³} en 6-7, 5-9 minutes;

Addition de 0^{mg},4 de CS² : arrêt de l'absorption;

Addition de 1^g de cyclohexène : l'absorption recommence, les 25^{cm³} se fixent en 3,5-4, -4, 4 minutes.

DEUXIÈME EXPÉRIENCE. — *Propione-pipéronal-nitrobenzène :*

5^g de propione dans 50^{cm³} d'acide acétique en présence de 3^g de platine, les 25^{cm³} sont fixés en 3,5-4-4-4,5 minutes.

Addition de 2^{mg},3 de CS² : arrêt de l'absorption.

Addition de 2^g de pipéronal : l'absorption reprend et les 25^{cm³} sont fixés en 3-3-3,5-4 minutes.

Nouvelle addition de CS² (1^{mg},4) : arrêt de l'absorption.

Addition de 2^g de nitrobenzène : l'absorption reprend; les 25^{cm³} sont fixés en 1,5-1,5-2-2 minutes.

Chaque corps exige donc bien pour s'hydrogéner un platine d'activité supérieure à un certain minimum, minimum variable d'un corps à l'autre.

Application au mécanisme de la catalyse. — Essayons d'interpréter les faits précédents dans l'hypothèse de la formation transitoire d'un hydrure de platine. Dans la dernière expérience, par exemple, le platine devra donner un hydrure dans ses trois états successifs, puisque dans les trois cas il peut hydrogéner le nitrobenzène; nous aurons trois hydrures différents : l'un capable de réagir sur la propione, l'acétophénone, le nitrobenzène; l'autre ne réagissant que sur les deux derniers corps à l'exclusion de la propione et enfin sur un troisième hydrure n'agissant que sur le nitrobenzène. D'autres expériences nous amèneraient à augmenter ce nombre 3. Il semble bien difficile d'admettre l'existence d'un aussi grand nombre d'hydrures. Si, d'autre part, on admet l'existence d'un seul hydrure, mais à propriétés variant d'une façon continue, on est amené, pour expliquer cette variation, à faire appel aux phénomènes de dissolution, d'adsorption, etc.; c'est-à-dire de revenir aux interprétations dites « physiques ». L'hydrure devient alors un rouage superflu dans le mécanisme de la catalyse. Il nous semble plus simple d'interpréter les faits de la façon suivante : l'élément de surface du catalyseur adsorbe la molécule d'hydrogène en lui faisant subir une déformation, la molécule déformée est devenue active. Cette déformation est fonction non seulement de la nature et du rayon de courbure de l'élément de surface, mais aussi des corps déjà adsorbés par cet élément (oxygène, solvant, sulfure de carbone, etc.); certains de ces corps favorisent la déformation (cas de l'oxygène), d'autres la contrarient (cas de sulfure de carbone). L'hydrogène sera d'autant moins déformé, c'est-à-dire d'autant moins actif, que la quantité de sulfure de carbone absorbé sera plus grande. Supposons de plus que chaque corps pour s'hydrogéner exige un hydrogène d'une activité supérieure à une valeur minimum (variable d'un corps à l'autre) et nous aurons l'interprétation immédiate de tous les faits rapportés ci-dessus.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la synthèse directe de l'urée à partir du gaz carbonique et de l'ammoniaque.* Note de M. KENNETH C. BAILEY, transmise par M. Paul Sabatier.

On sait depuis longtemps ⁽¹⁾ que l'urée et le cyanate d'ammonium se forment en petite quantité quand on fait passer de l'ammoniaque et du gaz carbonique dans un tube chauffé au rouge, et E.-A. Werner a suggéré

(¹) MIXTER, *Amer. Chem. Journ.*, t. 4, 1882, p. 35.

récemment ⁽¹⁾ qu'en présence d'un catalyseur convenable le rendement pourrait être amélioré. A cette suggestion je dois l'idée d'essayer encore ce problème.

En soumettant les gaz chauffés à *un refroidissement brusque*, j'ai trouvé que le rendement en urée est notamment augmenté, et la réaction paraît être facilitée par la présence d'un catalyseur de déshydratation.

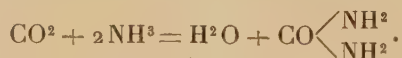
J'ai employé un tube de quartz de 40^{cm} de longueur, traversé par un tube de verre concentrique dans lequel circule un courant d'eau froide, et j'ai fait passer le gaz carbonique avec une vitesse de 4^{cm³} à 5^{cm³} par minute, avec un fort excès d'ammoniaque. J'ai trouvé qu'au rouge clair, après un seul passage, 14 pour 100 du gaz carbonique s'était converti en urée sans catalyseur, et en présence de la thorine, 19 pour 100. L'urée se déposait sur le tube froid.

Si l'on recueille, à la sortie du tube de quartz, le gaz carbonique dans un gazomètre rempli de l'acide sulfurique, et qu'on le fasse repasser plusieurs fois, on peut réaliser facilement un rendement de plus de 50 pour 100; il paraît très probable qu'avec un tube plus long ce rendement pourra être encore augmenté.

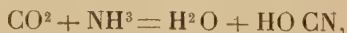
L'urée est toujours accompagnée d'une certaine proportion de cyanate d'ammonium, d'autant plus grande que la température est plus basse.

Au-dessous de 500°, sans catalyseur, on n'a pas de résultat; mais à 450°, à côté de l'alumine ou de la thorine, la réaction a lieu en petite quantité.

Les travaux de Basarow ⁽²⁾ et de Matignon et Fréjacques ⁽³⁾ ne nous permettent pas de supposer que l'urée se forme à partir du carbamate d'ammonium, puisque mes expériences ont toujours été faites sous la pression atmosphérique. La formation de cyanate d'ammonium empêche également d'interpréter la réaction comme une déshydratation de la forme



Mixter ⁽⁴⁾ croyait que, dans ses expériences, il y avait une déshydratation



⁽¹⁾ E.-A. WERNER, *Journ. Chem. Soc.*, T. 1046, 1920.

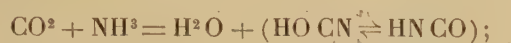
⁽²⁾ BASAROW, *Zeitsch. für Chem.*, p. 206, 1868; *Bull. de la Soc. chim.*, t. 10, 1868, p. 250.

⁽³⁾ MATIGNON et FRÉJACQUES, *Comptes rendus*, t. 171, 1920, p. 1003; t. 174, 1922, p. 455; *Ann. Chim.*, t. 17, 1922, p. 257.

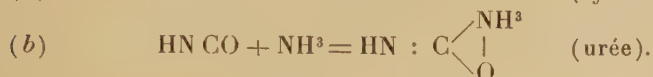
⁽⁴⁾ MIXTER, *loc. cit.*

et il me semble que la réaction s'explique le mieux par la théorie d'E.-A. Werner ⁽¹⁾, et qu'elle peut être exprimée ainsi :

Réaction primaire :



Réactions secondaires :



Je m'occupe de réaliser d'autres expériences pour préciser davantage les conditions de la réaction, l'effet des catalyseurs et le rendement qui peut être obtenu dans des conditions plus favorables.

GÉOLOGIE. — *Le Pliocène marin sur les côtes méditerranéennes d'Espagne.*

Note ⁽²⁾ de MM. M. GIGNOUX et P. FALLOT, transmise par M. Ch. Depéret.

L'un de nous a résumé, en 1913 (Gignoux, *Thèse*, Lyon), ce que l'on savait alors sur les dépôts du Pliocène marin du sud-est de l'Espagne; en 1921, nous sommes allés étudier ces formations sur place pour les comparer à celles bien connues du Pliocène italien et français. Nos observations ont porté sur la zone comprise entre Barcelone et Almería. Les seuls niveaux que nous y ayons observés appartiennent au *Pliocène ancien* (faciès plaisancien et astien) à l'exclusion du Pliocène supérieur marin (Calabrien).

Répartition géographique. — Dans la province de Gérone le gisement de Vilacolum récemment étudié par Faura y Sans et ceux, classiques, de l'Ampurdan constituent un jalon entre le Pliocène du Roussillon et celui du Llobregat bien décrit par Almera. La mer pliocène devait ensuite former un petit golfe à l'embouchure de l'Ebre : à 5^{km} au sud-sud-est de Tortosa, sur la rive gauche du fleuve, les alluvions des terrasses quaternaires ravinent des argiles bleues et des grès jaunes qui reposent sur le Crétacé, et dont Faura y Sans fait du Pliocène (renseignement inédit); mais, en amont des gorges, vers Mora, ce terrain est sans doute à l'état de remblaiement continental.

Entre Tortosa et Carthagène nous n'avons plus observé de Pliocène

⁽¹⁾ WERNER, *Journ. Chem. Soc.*, T. 1010, 2275, 1913; T. 84, 622, 1918; T. 1046, 1920.

⁽²⁾ Séance du 24 juillet 1922.

marin certain. Dans le *Bassin de Valence*, en effet, le massif de Besori (nord de Carlet), pliocène d'après les cartes, est formé de Crétacé ceinturé de Miocène ⁽¹⁾. Vers le Sud, les bassins tertiaires de *Montesa-Jàtiva* et *Albaida*, indiqués aussi en Pliocène, sont formés de Miocène bien caractérisé par des Pectinidés. Enfin, au *Sud d'Alicante*, à Agua Amarga ⁽²⁾ et dans les collines de Sta-Pola (régions marquées aussi en Pliocène sur la belle carte espagnole au $\frac{1}{1\,500\,000}$ de 1919), on observe des assises qui semblent faire suite en continuité au Miocène et être nettement plissées (Rojales) : la faune y comporte des éléments à cachet pliocène (*Pecten flabelliformis*), mais aussi d'autres à affinités miocènes (*P. aduncus*); de nouvelles études feront peut-être voir là du Sahélien.

Le massif bétique montre par contre du Pliocène typique (en général indiqué comme Miocène) entre Carthagène et Almería. Le bassin de *Mazarron* comporte au centre, dans sa partie profonde, des marnes blanches à *Isis*, Crinoides, *Cidaris*, Polypiers isolés, Térébratulines, etc., et, sur ses bords, des dépôts de falaises à *Clypeaster*, *Pecten latissimus*, *Spondylus crassica*, grandes Huitres, etc. Immédiatement au Sud-Ouest, le bassin de *Parazuelos* étale des formations de rivages à *Pecten rheiensis*, *P. Bosniasckii*, *P. benedictus*, *P. scabrellus*. Les mêmes dépôts, discordants sur le Miocène, subsistent à l'état de lambeaux sur la côte, entre *Aguilas* et le vaste bassin de *Vera*, que nous avons étudié en compagnie de M. Louis Siret : la partie axiale est remplie d'argiles plaisanciennes (où Schrodtt avait signalé de nombreux Foraminifères) à *Pecten cristatus*, *P. oblungus*, *Tyrritella subangulata*, *Pleurotoma dimidiata*, *P. rotata*, *Conus antediluvianus*, etc.; ses bords sont sertis de couches à Brachiopodes ou de conglomérats.

Les bassins de Mazarron et de Vera s'ouvrent largement au Nord, sur la grande dépression *Lorca-Totana* dont le sous-sol est couvert d'alluvions, mais où la mer pliocène a dû pénétrer, à en juger par les lambeaux d'argiles bleues à *Ostrea cochlear* de Purias (versant Nord de la Sierra de Aguadara) et du revers Sud de la Sierra de Tercia, entre Totana et Lorca.

Le bassin d'Almería est plus étendu encore que les précédents, et comporte, dans la vallée du Rio de Almería, un vaste golfe qui dépassait Gador et atteignait peut-être Canjajar (en Pliocène sur la feuille Grenade). On y note des marnes plaisanciennes à Foraminifères, *Pecten cristatus*, *P. oblungus*, *Ostrea cochlear*, *Terebratulina*, etc. A l'Est, ce bassin rejoignait peut-être celui de Vera par Tabernes et le Nord de la Sierra Alhamilla; en tout cas, des sables astiens à *Pecten scabrellus*, *P. jacobaeus*, *P. Bosniasckii*, *Terebratula ampulla* s'étendent au Sud de cette chaîne, entre elle et celle du Cap de Gata, jusqu'à 16^{km} à l'Est d'Almería, et sans doute plus loin, vers Nijar et au delà.

(1) Des marnes bleues à *Amussium*, peu visibles près de Picasent, peuvent être tortoniennes aussi bien que pliocènes(?).

(2) Localité déjà étudiée par M. Jimenez de Cisneros.

Nous n'avons pas dépassé vers l'Ouest le lambeau pliocène du Sud de la Sierra de Gador, mais on connaît par la « Mission d'Andalousie » de beaux gisements de Pliocène marin le long de la côte vers *Malagg.*

• *Conclusions.* — 1° Les dépôts paléontologiquement définis du Pliocène des régions étudiées par nous se rapportent tous au *Pliocène ancien* classique, le Calabrien nous y est inconnu.

2° Les *altitudes* maxima atteintes par les rivages de la mer pliocène, ordinairement comprises entre 250^m et 350^m (bassins de Mazarron et de Vera), paraissent s'élever vers l'intérieur et atteignent 495^m à Purias, près Lorca.

3° Nous ne connaissons de Pliocène marin certain, ni dans l'intervalle compris entre Carthagène (ou au moins Alicante) et Tortosa (ou Valence), ni aux Baléares, c'est-à-dire dans le domaine de la chaîne subbétique et de son avant-pays immédiat. Ce fait pourrait suggérer l'hypothèse d'une invasion plus récente de cette région par la mer. En tout état de cause, et pour autant que l'on puisse user d'arguments négatifs, cette zone paraît avoir eu une histoire différente de celle de la plupart des côtes méditerranéennes.

4° Il est intéressant, alors que M. Royo Gomez (1) a décrit des *plissements* post-pontiens relativement très accentués dans la Sierra de Altomira, de constater que nulle part les dépôts marins du Pliocène inférieur de la côte mentionnés ici ne sont plissés. Ils se répartissent simplement en golfes ou en bassins qui s'harmonisent avec la topographie actuelle. On y observe, par contre, ainsi que nous l'avons constaté dans le bassin de Vera en compagnie de M. Siret, des *failles* sans doute en relations avec les centres *éruptifs* (2) alignés le long de la côte entre le cap de Gata et Carthagène, centres éruptifs dont l'activité nous paraît avoir commencé au Miocène (côte Vera-Aguilas) et qui ont certainement continué à fonctionner pendant et même après le Pliocène ancien.

BOTANIQUE. — *Remarques sur la formation des chloroplastes dans le bourgeon d'Elodea canadensis.* Note (3) de M. A. GUILLIERMOND, transmise par M. Gaston Bonnier.

Il est démontré par nos recherches ainsi que par celles d'Emberger et de Mangenot qu'il existe dans la cellule des végétaux chlorophylliens deux

(1) *Trab. Mus. Nac. de Ciencias natur.*, Madrid, 1920.

(2) Déjà étudiés par Osann.

(3) Séance du 24 juillet 1922.

catégories d'organites présentant tous les caractères des chondriosomes de la cellule animale et conservant leur individualité au cours du dévelop-



pement. L'une correspond aux plastes et est affectée à la photosynthèse, l'autre a une fonction qui n'a pas encore été précisée.

Nous avons déjà décrit ⁽¹⁾, dans le bourgeon d'*Elodea canadensis*, la for-

⁽¹⁾ C. R. Soc. biol. et Comptes rendus, 1921.

mation des chloroplastes à partir de chondriocotes, mais il ne nous avait pas été possible de distinguer dans le méristème les deux catégories de chondriosomes (¹). Des coupes très minces, passant exactement suivant l'axe du bourgeon, nous ont permis depuis de distinguer dans les cellules du méristème les deux lignées de chondriosomes, et de suivre leur évolution pendant tout le développement.

Dans les cellules du méristème de la tige et dans les ébauches foliaires les plus jeunes (60^u de longueur), on observe un chondriome tout à fait semblable à celui de beaucoup de cellules animales, constitué en partie par des chondriocotes très minces, onduleux et plus ou moins allongés, en partie par des mitochondries granuleuses (*fig. 2 et 6*). Ces éléments ont une épaisseur variant entre 0^u, 5 et 0^u, 9.

En suivant les ébauches foliaires de plus en plus développées, on peut observer avec la plus grande précision tous les stades de l'évolution du chondriome et constater que seuls les chondriocotes se différencient en chloroplastes. C'est à partir des ébauches foliaires de 160^u environ de longueur que débute cette différenciation (région A de la figure 1) : elle se manifeste d'abord par un épaississement des chondriocotes (*fig. 3 et 7*). Dans les ébauches foliaires de 200^u environ (région B), les chondriocotes forment sur leur trajet de petits renflements, qui se séparent peu à peu par rupture des parties effilées qui les réunissent (*fig. 4, 8 et 9*), grossissent et prennent l'aspect de gros chloroplastes de 3^u environ (*fig. 5, 10 et 11*).

Pendant que cette différenciation se poursuit, les mitochondries granuleuses s'allongent d'abord en bâtonnets, puis dans les cellules adultes prennent d'ordinaire l'aspect de chondriocotes typiques (*fig. 10 et 11*).

Les mêmes processus s'observent dans la tige où la différenciation des chondriocotes commence, vers la région C de la figure 1, à une distance d'environ 500^u de la pointe de la tige.

On voit donc que les deux catégories de chondriosomes présentent les mêmes formes (²) si on les considère dans l'ensemble du développement, mais que ces formes ne sont pas les mêmes pour les deux catégories au même

(¹) En général, il est rare dans les Phanérogames de pouvoir distinguer dans les méristèmes les deux catégories de chondriosomes, qui peuvent toutes deux affecter des formes semblables.

(²) Nos observations ont été contrôlées sur le vivant : il est très facile de distinguer dans les cellules adultes, en dehors des chloroplastes, des chondriocotes typiques. Ajou-

stade du développement, ce qui permet de les distinguer dans les cellules les plus jeunes. Si l'on ajoute que ces deux catégories d'éléments se transmettent par division de cellules en cellules, montrant à tous les stades des figures très nettes de division, et qu'elles ont exactement les mêmes caractères microchimiques, on est bien obligé d'admettre que la cellule des végétaux chlorophylliens est caractérisée par deux lignées de chondriosomes dont l'une est affectée à la photosynthèse.

La présence de ces deux catégories de chondriosomes a obscurci pendant longtemps la question du chondriome de la cellule végétale et a donné lieu aux interprétations les plus opposées. Tandis que Meves qui n'a observé que le début de la différenciation des cellules, admet que seuls les chondriocontes qui se transforment en chloroplastes correspondent aux chondriosomes, et considère les mitochondries granuleuses comme de simples grains de métaplasme, Mottier au contraire assimile seulement les mitochondries granuleuses aux chondriosomes.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la filtration des sucs végétaux.* Note de M. G. ANDRÉ, présentée par M. L. Maquenne.

La connaissance de la composition des sucs extraits par pression des organes végétaux m'a servi, il y a quelques années, à étudier la migration de certains principes immédiats pendant le développement de la plante⁽¹⁾. Je me propose de montrer aujourd'hui que la filtration de ces sucs au travers d'une membrane de collodion peut renseigner sur la nature des substances qu'ils tiennent en dissolution. En effet, suivant la facilité avec laquelle tel élément contenu dans le suc filtrera au travers d'une pareille membrane, il sera possible de tirer quelques conclusions sur l'état soluble ou colloïdal des éléments qui entrent dans la composition de ces sucs.

I. Je me suis adressé d'abord aux tubercules de pommes de terre. La matière, broyée au moulin, est soumise à une pression énergique; on recueille le suc qui s'écoule, on le laisse reposer en présence de toluène pendant 24 heures, puis on le soumet à la centrifugation. Le liquide est alors divisé en trois parties. Dans la première (I), on dose sur un volume connu

tons qu'il convient de se méfier des fixateurs renfermant de l'acide osmique qui, par suite de la lenteur de leur pénétration dans les tissus, amènent souvent des altérations des chondriosomes (transformation des chondriocontes en vésicules rondes).

(¹) *Comptes rendus*, t. 142, 1906, p. 106, 226, 902.

l'azote total, puis le phosphore total en évaporant le liquide que l'on oxyde ultérieurement par l'acide nitrique fumant additionné de nitrate de potassium. On dose également le phosphore, que l'on pourrait appeler *minéral*, en versant de la mixture magnésienne dans un volume connu du liquide primitif. Le précipité de phosphate ammoniaco-magnésien qui se dépose alors provient vraisemblablement des seuls phosphates minéraux dissous dans le suc. La seconde partie du liquide primitif (II) est filtrée sur bougie poreuse à l'aide du vide; on procède ensuite aux mêmes dosages que plus haut. La troisième partie (III) est filtrée sur bougie poreuse préalablement enduite à l'intérieur d'une couche de collodion. Il est nécessaire, pour compléter ces données, d'examiner le point suivant. On sait que le suc de pommes de terre se coagule facilement par la chaleur. Le suc qui a traversé une bougie poreuse devient seulement opalescent dans ces conditions, celui qui a traversé le collodion restant, en général, limpide. Il convient donc de chercher quelles sont les quantités d'azote et de phosphore qui, après coagulation d'un volume connu du suc primitif, se trouvent dans le liquide que la chaleur n'a pas coagulé, puis de comparer les chiffres obtenus avec ceux que fournit le dosage des mêmes éléments dans le suc qui a traversé le collodion.

Le Tableau ci-dessous donne les résultats de l'analyse de ces quatre parties faite sur un suc de pommes de terre à la date du 15 novembre 1921; les chiffres se rapportent à 100^{cm³} de liquide.

	I.	II.	III.	IV.
	Suc primitif.	Suc filtré à la bougie.	Suc filtré sur collodion.	Suc traité par la chaleur (partie non coagulée).
Phosphore total. . . .	0,044	0,047	0,019	0,033
Phosphore minéral. . .	0,027	0,032	0,018	»
Azote total.	0,385	0,342	0,167	0,171
P minéral	0,61	0,68	0,94	»
P total	0,11	0,13	0,11	0,19
N total	0,11	0,13	0,11	0,19

II. Le suc primitif centrifugé ne change pas notablement de composition lorsqu'il a traversé la bougie seule. Au contraire, en ce qui concerne le suc ayant traversé la bougie enduite de collodion, on remarque que le rapport $\frac{P \text{ minéral}}{P \text{ total}}$ se rapproche beaucoup de l'unité. On en peut conclure que la

presque totalité du phosphore s'y rencontre sous une forme très diffusible, voisine de celle d'un phosphate alcalin. Étant donnée la différence considérable entre les concentrations en azote et phosphore que présentent le suc primitif et le suc filtré sur collodion, il faut admettre que la membrane a arrêté une notable quantité d'azote et de phosphore, peu diffusibles, qui avaient échappé à la bougie seule. L'azote retenu par le collodion doit figurer dans le suc primitif sous forme d'albuminoïdes ou d'acides aminés à poids moléculaire très élevé. Il est évident que l'épaisseur de la membrane aura une influence sur la rapidité avec laquelle cette membrane livrera passage au liquide et, surtout, sur la nature des substances qui sont susceptibles de la traverser.

III. Si l'on compare maintenant les chiffres des expériences III et IV (suc filtré sur collodion, suc traité par la chaleur), on remarque que le taux de l'azote, dans la portion qui n'a pas été coagulée, est du même ordre de grandeur que celui que le collodion a laissé filtrer. En effet, 44 pour 100 de l'azote total se trouvent dans le liquide séparé du coagulum $\left(\frac{0,171}{0,385}\right)$; or, la membrane de collodion a laissé passer 43 pour 100 de l'azote total $\left(\frac{0,167}{0,385}\right)$. Les résultats sont différents pour le phosphore : car une proportion de 75 pour 100 du phosphore total se rencontre dans le liquide chauffé $\left(\frac{0,033}{0,044}\right)$, tandis que la membrane de collodion n'a laissé filtrer que 43 pour 100 du phosphore total $\left(\frac{0,019}{0,044}\right)$. Il est bon de noter que le rapport $\frac{P \text{ total}}{N \text{ total}}$ n'est pas modifié par suite du passage du suc au travers de la membrane de collodion, alors que ce rapport est plus grand dans le cas du liquide chauffé. Des résultats analogues ont été trouvés sur d'autres échantillons; je reviendrai sur ce point dans la suite.

Le rapport entre le phosphore qui n'a pas coagulé par la chaleur et le phosphore qui traverse la membrane de collodion est assez variable. Il est des cas où la fraction du phosphore qui traverse le collodion se rapproche sensiblement, sans l'atteindre cependant, de celle du phosphore dissous dans le liquide après coagulation. Parfois on ne rencontre que des traces de phosphore dans le coagulum.

Il existe donc d'assez grandes variations quant à la composition des sucres de pommes de terre, c'est-à-dire quant à la nature des matières azotées et phosphorées qui entrent, à un moment donné, dans la structure des tubercules.

En résumé, il ressort des faits exposés que le passage du suc au travers

d'une membrane de collodion appauvrit notablement ce liquide en azote et phosphore en arrêtant les molécules les plus grosses. D'ailleurs une température de 100° produit un effet analogue en ce qui concerne l'azote; mais il convient de faire des réserves sur la façon dont se comporte le phosphore à cet égard.

PHYSIOLOGIE. — *Sur l'importance du zinc dans l'alimentation des animaux.*

Expériences sur la souris. Note ⁽¹⁾ de MM. GABRIEL BERTRAND et B. BENZON, présentée par M. Roux.

Quand on examine les variations de la teneur en zinc des jeunes animaux, parallèlement à leur teneur en fer, on est conduit à supposer que le zinc joue un rôle dans les échanges nutritifs et le développement général de l'individu ⁽²⁾. Nous avons essayé de mettre directement ce rôle en évidence. Malgré les difficultés de l'entreprise, nous avons été assez heureux pour réussir en opérant sur la souris.

Nos expériences ont consisté à comparer deux lots de souris d'une même portée, nourries comparativement avec des aliments débarrassés de zinc et avec les mêmes aliments additionnés d'une quantité connue et très petite de ce métal. Si l'on se rappelle qu'une souris adulte ne renferme pas plus de quelques dixièmes de milligramme de zinc, dont un dixième est déjà apporté à la naissance ⁽³⁾, on comprend que la première difficulté à résoudre a été de préparer des aliments assez purs pour ne pas fournir de zinc au lot carencé pendant la durée d'une expérience.

Une telle purification a entraîné comme conséquence la soustraction de ces facteurs alimentaires, de nature inconnue, que l'on désigne de différentes manières et, notamment, sous le nom de vitamines. Or il n'était pas possible d'ajouter certains de ces facteurs aux aliments purifiés, par exemple le facteur B sous la forme d'extrait de levure, sans introduire en même temps un peu de zinc. Nous avons donc dû nous résoudre à soumettre les animaux à un régime particulièrement carencé, avec tous les risques de terminaison fatale qu'il comporte. Malgré cette nouvelle difficulté, le but que nous poursuivions a pu être largement atteint.

Les souris mises en expériences ont été séparées de leur mère au moment

⁽¹⁾ Séance du 24 juillet 1922.

⁽²⁾ GABRIEL BERTRAND et R. VLADESCO, *Comptes rendus*, t. 173, 1921, p. 54.

⁽³⁾ GABRIEL BERTRAND et R. VLADESCO, *Comptes rendus*, t. 172, 1921, p. 768.

du sevrage, c'est-à-dire à l'âge d'environ trois semaines. On les a placées isolément, non point dans des cages, mais dans des bocalx munis d'un couvercle de verre, ce couvercle étant perforé pour les besoins de la respiration. Chaque bocal était garni d'un fond de papier et d'un lit de coton, l'un et l'autre exempts de zinc. En outre, une sorte de pipette, passant à travers le couvercle, fournissait de l'eau pure à la souris pour étancher sa soif. Comme aliment, les animaux ont reçu, par portions renouvelées et à discrétion de petits pains préparés avec un mélange de matières organiques et minérales purifiées avec le plus grand soin ⁽¹⁾ et dont voici la composition :

Fécule de pomme de terre	73 ^g »	Sulfate de magnésium	0,250
Caséine	13 »	Alun ferricoammonique	0,020
Cellulose	5 »	Alun aluminopotassique	0,004
Lactose	2,50	Fluorure de sodium	0,004
Beurre de coco	2,50	Sulfate de cuivre	0,002
Lactate de calcium (+ 5H ² O)	2,60	Sulfate de manganèse	0,002
Phosphate monopotassique	0,30	Iodure de potassium	0,0005
Phosphate bisodique cristallisé	0,75	Bromure de potassium	0,0005
Chlorure de calcium anhydre	0,10		

A ce mélange on avait ajouté, pour l'un des lots, 0^g,010 de sulfate de zinc cristallisé, ce qui correspondait, à 2^{mg} de zinc pour 100^g de petits pains terminés, à 10 pour 100 d'eau.

Nous avons expérimenté sur 23 souris, provenant de cinq portées. Une de ces souris est morte après 2 jours sans avoir pris de nourriture; une autre, atteinte d'acariose, a été supprimée par prudence; une troisième, enfin, a présenté un caractère si exceptionnel que nous reviendrons plus tard à son sujet. Il est donc resté 20 souris, divisées en cinq séries, d'après les portées. Nous résumons en un Tableau les résultats obtenus.

Série A. — Débutant le 5 avril, avec des souris grises nées le 10 mars :

	Poids des souris		Aliment consommé.	Survie.
	au début.	à la mort.		
Sans zinc, n° 1 (femelle)	9,35 ^g	7,50 ^g	24,60 ^g	14 jours
» n° 2 (mâle)	9,00	8,00	9,75	5 »
Avec zinc, n° 3 (mâle)	10,55	6,25	33,80	20 »
» n° 4 (femelle)	9,05	6,90	35,20	21 »

⁽¹⁾ Les procédés de purification et les autres détails seront décrits dans un Mémoire.

Série B. — Débutant le 18 avril, avec des souris blanches nées le 24 mars :

	Poids des souris		Aliment consommé.	Survie.
	au début.	à la mort.		
Sans zinc, n° 6 (mâle).....	6,50	6,20	30,00	17 jours
» n° 7 (mâle).....	6,00	5,50	29,65	15 »
Avec zinc, n° 8 (femelle).....	6,50	5,35	32,50	22 »
» n° 10 (mâle).....	6,50	5,70	34,65	24 »

Série C. — Débutant le 13 mai, avec des souris blanches d'un autre élevage nées le 20 avril :

	Poids des souris		Aliment consommé.	Survie.
	au début.	à la mort.		
Sans zinc, n° 11 (sexe ind.).....	5,75	4,30	4,00	9 jours
» n° 12 (mâle).....	6,50	3,75	12,20	19 »
» n° 13 (femelle).....	7,00	4,45	12,00	18 »
Avec zinc, n° 14 (mâle).....	7,20	5,00	19,90	24 »
» n° 15 (femelle).....	6,40	4,70	17,90	26 »

Série D. — Débutant le 23 mars, avec des souris blanches du dernier élevage nées le 2 mai :

	Poids des souris		Aliment consommé.	Survie.
	au début.	à la mort.		
Sans zinc, n° 17 (mâle).....	5,90	4,70	20,10	26 jours
Avec zinc, n° 18 (mâle).....	6,40	4,80	28,05	34 »
» n° 19 (mâle).....	5,90	4,60	21,50	36 »

Série E. — Débutant le 23 mai, avec des souris blanches du dernier élevage nées le 2 mai :

	Poids des souris		Aliment consommé.	Survie.
	au début.	à la mort.		
Sans zinc, n° 20 (femelle).....	6,00	4,40	14,40	23 jours
» n° 21 (femelle).....	6,50	4,70	17,40	21 »
Avec zinc, n° 22 (femelle).....	6,05	4,60	19,80	27 »
» n° 23 (mâle).....	6,00	4,70	17,65	25 »

Ainsi, dans chaque série, les animaux qui ont trouvé du zinc dans leur alimentation ont vécu plus longtemps que ceux qui n'en ont pas trouvé.

L'importance du métal a été telle qu'un dixième et demi à trois dixièmes de milligramme, ingérés pendant la durée totale de l'expérience, ont suffi à prolonger cette durée de 25 à 50 pour 100. Il semble bien que si d'autres facteurs de croissance n'avaient pas fait défaut, ces résultats auraient encore été dépassés.

MÉDECINE VÉTÉRINAIRE. — *Sur la contagiosité de la fièvre aphteuse.*

Note de MM. H. VALLÉE et H. CARRÉ, présentée par M. Roux.

Dans une récente Note (1) M. Lebailly indiquait que la propagation de la fièvre aphteuse « se fait par les animaux malades aux seules périodes d'incubation et d'invasion et pendant un temps très court », tandis que les sujets porteurs d'aphtes rupturés depuis quatre jours sont incapables de transmettre la maladie.

Nous avons observé de notre côté des faits qui confirment, en ce qu'elles ont d'essentiel, les constatations de notre collègue.

De toute évidence, la transmission de la fièvre aphteuse s'opère particulièrement bien aux tout premiers stades de l'infection. C'est qu'à ce moment les urines du malade sont déjà virulentes, ainsi que nous l'avons constaté expérimentalement, avant l'apparition des premiers signes cliniques.

Des veaux de lait, laissés à leur nourrice inoculée de fièvre aphteuse, contractent la maladie et en meurent, de façon courante de 24 à 36 heures seulement après l'apparition de l'hyperthermie initiale chez leur mère, en même temps que s'opère chez celle-ci la sortie des aphtes ou leur rupture. On ne peut douter ainsi que l'infection du jeune sujet remonte à une époque antérieure à l'apparition, chez sa mère, des premières manifestations morbides.

De même, si l'on place côte à côte, en contact permanent, deux bovins, l'un sensible à l'infection, l'autre en incubation de la maladie, la contagion naturelle qui s'opère chez le premier de ces sujets, apparaît si soudaine qu'on ne peut douter qu'elle remonte à la toute première période de l'infection enregistrée chez le second. L'évolution est même parfois si rapide qu'il devient évident que, chez le sujet en puissance de fièvre aphteuse, l'excrétion virulente précède l'apparition de l'hyperthermie initiale.

C'est ainsi que si l'on inocule du virus aphteux à un bovin sensible placé au contact d'un congénère, lui aussi réceptif, et que l'on sépare de son voisin le sujet inoculé dès que survient chez lui une ébauche de réaction thermique, on observe malgré tout l'infection du témoin de cohabitation.

Par opposition à ces constatations, nous avons relevé, comme M. Lebailly,

(1) *Comptes rendus*, t. 174, 1922, p. 1580.

la disparition hâtive de la virulence dans la salive des animaux infectés et l'épuration rapide des étables et fumiers contaminés, sans le secours de la désinfection. C'est impunément même que l'on peut faire vivre, en contact permanent, en un local non nettoyé et non désinfecté, un sujet sensible et un malade porteur d'aphtes de la bouche au quatrième jour de leur évolution.

Mais ces derniers faits ne sont point aussi surprenants qu'on pourrait le croire. Il y a plus de vingt ans déjà Hecker ⁽¹⁾ écrivait : « Nous avons constaté que, *deux* jours après la rupture des aphtes, la salive perd toute efficacité contagieuse, à moins qu'elle ne contienne des lambeaux épithéliaux. »

Leclainche de son côté indique que 60 bovins, reconnus ensuite sensibles à l'infection, ne s'infectent point malgré une tentative d'aphtisation avec des exsudats recueillis dans la bouche de malades portant des aphtes en voie de cicatrisation ⁽²⁾.

Partout observés, ces faits conduisent Hutyra et Marek à préconiser, dans leur *Traité de Pathologie*, pour la pratique de l'aphtisation, l'emploi de la seule salive des animaux « dans la bouche desquels se trouvent encore des vésicules, puisque c'est seulement leur contenu qui rend la salive infectieuse, alors qu'au stade de guérison des érosions elle ne l'est plus qu'irrégulièrement » ⁽³⁾.

De même, l'épuration spontanée et rapide des fumiers est un fait avancé déjà par Hecker (1899), par Löffler (1914) et dont nous tirons bénéfice à notre laboratoire où depuis de longues années nous avons cessé de les désinfecter.

Un tel ensemble de constatations rassurantes ne saurait toutefois laisser oublier que nombre de sujets aphteux demeurent dangereux longtemps après leur guérison apparente.

Bartolucci, Löffler, Bang, Lindqvist, ont rapporté d'indiscutables cas de transmission de la maladie par des animaux guéris depuis plusieurs semaines ou plusieurs mois.

Il apparaît bien ici que la conservation du virus s'opère dans des fissures de l'ongle des malades ou dans ces lésions sous-ongulées sur lesquelles Zschokke et Hess ont appelé l'attention. A leur niveau, ainsi que l'établissent les démonstrations expérimentales de Böhm et celles de De Blieck, le virus peut survivre de trois semaines à huit mois.

Nous estimons donc que, si les constatations de M. Lebailly et les nôtres plaident en faveur de toutes mesures propres à prévenir la propagation de la fièvre aphteuse par le malade à la toute première période du danger

⁽¹⁾ HECKER, *Travaux du VII^e Congrès international de Médecine vétérinaire*, t. 2, 1899, p. 356.

⁽²⁾ *Revue générale de Médecine vétérinaire*, 1915, p. 201.

⁽³⁾ HUTYRA et MAREK, *Traité de Pathologie spéciale*, 5^e édition, t. 1, 1920, p. 367.

(séquestration des effectifs, quarantaine, etc.), il ne convient point de modifier ces dispositions — universellement admises — des législations sanitaires qui, à l'exemple de la nôtre, ne rendent à la libre pratique les animaux affectés de fièvre aphteuse que quinze jours après leur guérison.

MÉDECINE. — *Double chronaxie et double point moteur dans certains muscles de l'homme.* Note ⁽¹⁾ de M. **GEORGES BOURGUIGNON**, transmise par M. d'Arsonval.

Au cours de mes recherches sur la chronaxie de l'homme, il m'est arrivé quelquefois de trouver, pour les extenseurs de la main et des doigts chez des sujets normaux une chronaxie de $0^s,00024$ à $0^s,00036$, plus petite que celle que je considérais comme caractéristique de ces muscles ($0^s,00044$ à $0^s,00072$).

J'ai cru d'abord à des erreurs d'expérience. Mais quand j'ai vu que c'était toujours l'une ou l'autre de ces chronaxies que je trouvais, et jamais une autre, j'ai pensé qu'il y avait une particularité à expliquer. Les valeurs de $0^s,00024$ à $0^s,00036$ correspondent d'ailleurs à celles que Strohl a données avec l'égersimètre.

Après avoir imaginé, pour expliquer ces faits, différentes hypothèses que l'expérience n'a pas vérifiées, je me suis demandé si une mauvaise position de l'électrode, par rapport au point moteur du muscle, pouvait être une cause d'erreur systématique. J'ai donc commencé par vérifier très exactement la situation des points moteurs des extenseurs, en explorant tout le muscle sans m'inquiéter des descriptions classiques. Or, en faisant cette exploration minutieuse sur un extenseur quelconque, avec un courant d'intensité convenable, soit courant galvanique, soit décharge de condensateurs, soit courant induit, en allant de l'insertion supérieure du muscle vers son tendon, ou vice versa, j'ai trouvé deux zones où la contraction se produit; entre les deux on trouve une zone où l'excitation est inefficace : il y a donc deux points moteurs, un point moteur supérieur et un point moteur inférieur, séparés l'un de l'autre par une distance de 2^{cm} à 4^{cm} environ. Pour quelques-uns de ces muscles, l'extenseur propre de l'index en particulier, Erb a figuré, dans ses Tableaux, les deux points moteurs.

Pour un courant de même intensité, la contraction est plus forte au point

⁽¹⁾ Séance du 24 juillet 1922.

moteur inférieur qu'au point moteur supérieur. On comprend qu'en explorant de bas en haut, avec un courant trop faible, on ne découvre que le point inférieur, tandis qu'en explorant de haut en bas, avec un courant plus fort, on s'arrête au point supérieur.

La contraction produite par l'excitation au point moteur inférieur est, en outre, plus vive que celle qu'on obtient en excitant le point moteur supérieur.

La chronaxie, mesurée successivement au niveau de ces deux points, est de $0^s,00044$ à $0^s,00072$ au point moteur supérieur, et de $0^s,00024$ à $0^s,00036$ au point moteur inférieur.

La première, la seule que j'aie trouvée dans mes travaux antérieurs, est le double de celle des fléchisseurs.

La deuxième est égale à celle des fléchisseurs.

La rhéobase (seuil galvanique) est plus petite au point moteur inférieur (1 milliampère à 1,5 milliampère dans les conditions de mes expériences) qu'au point moteur supérieur (2 milliampères à 3 milliampères). A l'état normal, d'ailleurs, j'ai remarqué que, en général, les petites chronaxies correspondent à de petites rhéobases.

Jusqu'ici je n'ai pas réussi à mettre en évidence deux chronaxies par excitation du nerf radial qui donne toujours la chronaxie la plus grande.

A l'avant-bras, il n'y a deux chronaxies que dans les extenseurs, sauf les radiaux.

A la jambe, j'ai trouvé deux chronaxies et deux points moteurs dans le jambier antérieur : l'une ($0^s,00012$ à $0^s,00020$) est du même ordre de grandeur que celle des muscles antérieurs de la cuisse ; l'autre ($0^s,00028$ à $0^s,00036$) est égale à celle du reste du domaine du nerf sciatique poplitée externe.

Je n'ai pas encore étudié le bras et l'épaule, ni la cuisse.

Je poursuis actuellement des recherches anatomiques, pour savoir si les deux points moteurs correspondent à deux branches nerveuses nettement séparées ou non à leur entrée dans le muscle.

Quel que soit le résultat que donneront ces recherches anatomiques en cours, le phénomène physiologique est net. Quelle est sa signification ?

La coïncidence de deux points moteurs avec deux chronaxies différentes, et deux contractions de rapidité différente, dans certains muscles, entraîne l'idée que ces muscles sont constitués de deux sortes de fibres de rapidité différente. Il est logique de supposer que ces deux sortes de fibres correspondent à deux fonctions.

J'ai démontré que la chronaxie classe les muscles en groupes fonctionnels et que tous les muscles qui, dans un même segment, concourent synergiquement au même mouvement, ont la même chronaxie (¹). Il en résulte que, à l'avant-bras, la chronaxie sépare les extenseurs proprement dits, qui ont une chronaxie double de celle des fléchisseurs, des synergiques de la flexion (radiaux) qui ont une chronaxie égale à celle des fléchisseurs.

On peut donc supposer que la même distinction s'établit au sein d'un même muscle extenseur, entre ses fibres. Les fibres de chronaxie double de celle des fléchisseurs doivent avoir la fonction d'extension proprement dite; les fibres de même chronaxie que les fléchisseurs doivent jouer le rôle de frein pendant la flexion, comme l'a dit Duchenne de Boulogne, et sont, par conséquent, synergiques des fléchisseurs.

Peut-être faudra-t-il rapprocher les faits que j'étudie, de la double contraction que vient de décrire Pachon, dans certains muscles, au moyen de la méthode graphique.

De mes expériences, on peut donc conclure :

1° Tous les extenseurs à l'avant-bras sauf les radiaux, et le jambier antérieur à la jambe, ont deux points moteurs, avec deux chronaxies et deux contractions de rapidité différente;

2° La chronaxie la plus petite correspond à la contraction la plus rapide. La double chronaxie paraît répondre à une double fonction;

3° La loi de l'égalité de la chronaxie des muscles synergiques reste vraie, en l'appliquant aux fibres musculaires et non au muscle en totalité, lorsqu'il s'agit des muscles qui ont deux chronaxies.

La séance est levée à 16 heures.

É. P.

(¹) On trouvera une étude d'ensemble et toute la bibliographie de mes travaux antérieurs dans le *Bulletin de la Société française d'Électrothérapie* de janvier 1922.

